

Lokalizáció és partíció a kvantumkémiaiában

Doktori értekezés



Kőhalmi Dóra

Témavezető: Surján Péter egyetemi tanár

ELTE Kémia Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Inzelt György egyetemi tanár
Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori program
Doktori program vezetője: Surján Péter egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet
Elméleti Kémiai Laboratórium
Budapest, 2008.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném hálás köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, Surján Péternek a felbecsülhetetlen segítségéért, támogatásáért és hogy részese lehettem egy remek hangulatú, pezsgő kutatócsoport életének. Köszönöm Szabados Ágnesnek, hogy kérdéseimmel, problémáimmal bármikor fordulhattam hozzá, és ő mindig önzetlenül segített. Köszönet illeti még a kutatócsoport többi tagját, különösen Rolik Zoltánt és Szekeres Zsoltot.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Optimált Davidson-féle A-mátrix a perturbációs számításban	4
2.1. Bevezetés	4
2.2. A Davidson-féle A-mátrix	5
2.2.1. Az újraparticionált Hamilton-operátor	5
2.2.2. A transzformált Fock-operátor	8
2.2.3. A transzformációra invariáns mennyiségek	9
2.3. Optimált Davidson-partíció	10
2.3.1. A reziduális norma számolása	11
2.3.2. A minimalizációs eljárás	12
2.3.3. Numerikus eredmények	14
2.3.4. Összehasonlítás más módszerekkel	25
3. Sűrűségmátrixok	27
3.1. Független-elektron modellek	28
3.2. Purifikáció	31
3.3. Az egyelektronos sűrűségmátrix meghatározása	32
3.4. Előjelmatrix-technika	35
4. Idempotenciát megőrző iteratív eljárás az elsőrendű sűrűségmátrixra	37
4.1. Az egylépéses iterációs képlet	37
4.2. A kétlépéses iterációs képlet	39
4.3. Alkalmazások	40
4.3.1. Az η paraméter megválasztása	40
4.3.2. A konvergencia javítása – extrapoláció	41
4.4. Numerikus eredmények	42
4.4.1. Szemiempirikus Hückel-modell	42
4.4.2. Ab initio modell	49

4.5. Összehasonlítás az előjel-mátrix iterációval	51
5. Befagyasztott lokalizált molekulapályák elmélete	54
5.1. Elmélet	58
5.2. Alkalmazás	61
5.2.1. Numerikus eredmények	63
5.3. Az FLMO-elv illusztrálása	63
6. Összefoglalás és kitekintés	70
Függelék	72
Irodalomjegyzék	77

Jelölések

$\mu, \nu, \lambda, \sigma$	atompályák indexei
i, j, k, l	betöltött molekulapályák indexei
a, b, c, d	virtuális molekulapályák indexei
p, q, r, s	betöltött vagy virtuális molekulapályák indexei
h_{pq}	egyelektron-integrál
$[pq rs]$	kételektron-integrál [12 12] konvencióban
$\gamma^{(N)}$	N -ed rendű redukált sűrűségmátrix
$\rho(\mathbf{x} \mathbf{x}')$	elsőrendű sűrűségmátrix
P	elsőrendű sűrűségmátrix diszkrét reprezentációja
Q	elsőrendű lyuksűrűségmátrix diszkrét reprezentációja
h	effektív egyelektronos Hamilton-operátor
F	Fock-operátor

1. fejezet

Bevezetés

Ez a dolgozat 2003 és 2007 között az ELTE Kémia Doktori Iskola keretén belül végzett doktori munkám összefoglalása. Ebben az időszakban több, egymással koncepciójuk révén összefüggő témában végeztem kutatást.

Az egyes témák közti kapcsolatot a kémiában központi jelentőséggel bíró *lokalitás* jelenti. A molekulákon belül fellépő lokalitásnak számos megnyilvánulásával találkozunk a gyakorlati kémiában. A kémikus szemlélete azon a tapasztalaton alapul, hogy a molekulában szereplő bizonyos atomcsoportok a kémiai reakciókban nagyon hasonlóan viselkednek, a szomszédos csoportok, a molekuláris környezet csak kis mértékben módosítja a funkciós csoport hatását. Egy kötés tulajdonságait is nagyrészt a kötést létesítő atomok határozzák meg, sokkal kevésbé befolyásolják azt a távolabbi atomok.

A kvantumkémiában a lokalitás jelensége lehetőséget teremt arra, hogy nagy molekulákra olyan magasabb szintű számításokat végezzünk, amelyek a hagyományos, delokalizált szemléletre épülő eljárásokkal csak kis molekulák esetében kivitelezhetőek. A molekuláris rendszerek lokális jellege a molekulához rendelt bonyolult, nehezen értelmezhető sokelektronos hullámfüggvényben nem ismerhető fel, s a kvantumkémiában elterjedten alkalmazott, a molekula egészére kiterjedő kanonikus molekulapályák sem tükrözik azt. Az egyik megoldást lokális tulajdonságú egyelektron-függvények, például lokalizált molekulapályák alkalmazása jelenti. A hullámfüggvény-képpel ekvivalens sűrűségmátrix formalizmus központi mennyiségei, a sűrűségmátrixok szintén tükrözik a molekuláris rendszerek lokális jellegét, s így újabb lehetőséget nyújtanak lokális szemléletű kvantumkémiail módszerek fejlesztésére.

A kvantumkémia egyik legfontosabb feladata a kémiai pontosság eléréséhez nélkülözhetetlen lokális természetű jelenség, az elektronkorreláció minél pontosabb leírása.

Az elektronkorreláció számítása során a molekuláris rendszerekben fellépő lokalitás kihasználásának egyik módja a kvantumkémia korrelációs módszereinek megfogalmazása lokalizált molekulapályák segítségével. A dinamikus elektronkorreláció meghatározására az egyik

leggyakrabban alkalmazott módszer a perturbációszámítás. Nemkanonikus molekulapályák bázisán történő perturbációszámításra elegáns lehetőséget nyújt Davidson javaslat, amely lehetővé teszi lokalizált molekulapályák bázisán a Møller–Plesset partíció kanonikus molekulapályák esetében megszokott egyszerű képleteinek alkalmazását. Az eljárás alapja Davidson 1972-ből származó ötlete [1], a Hamilton-operátor egy- és kételektronos tagjának hangolása, amelyről belátható, hogy a kanonikus molekulapályák unitér transzformációját eredményezi. A perturbációszámítás során lényeges kérdés a partíció megválasztása, vagyis a rendszert leíró Hamilton-operátor felbontása egy nulladrendű és egy perturbációt leíró operátor összegére. A leggyakrabban alkalmazott partíciók mellett felmerül a kérdés, hogy mi lehet a legjobb partíció. Munkánk során Davidson ötletére alapozva kidolgoztunk egy új, optimált partíciót biztosító eljárást, amely bizonyos értelemben a legjobb elsőrendű hullámfüggvényt szolgáltatja. Davidson eredményeit foglalja össze a 2.2. fejezet, saját eredményeinket az 2.3. fejezetben ismertetjük.

Egy másik lehetőség a lokális korreláció modellezésére, ha a korrelációs energiát a kanonikus illetve lokalizált molekulapályák teljes molekulára való, számításigényes meghatározása helyett a nagy molekulák esetén is hatékonyan számítható elsőrendű Hartree–Fock sűrűségmátrix segítségével határozzuk meg. Erre két elvi út adódik. Az egyik lehetőség olyan korrelációs energia képlet levezetése, amely a molekulapályák helyett közvetlenül a sűrűségmátrix funkcionáljaként határozza meg a korrelációs energiát. Egy másik lehetőség, hogy az elsőrendű sűrűségmátrix ismeretében a molekula egy térben jól körülhatárolható részére lokalizált molekulapályákat generálunk, és ezek bázisán a már ismert korrelációs módszereket alkalmazzuk. Ez utóbbi családba tartozik a dolgozat 5. fejezetében bemutatott eljárás.

Elhhez első lépésként kifejlesztettünk egy iteratív eljárást az elsőrendű sűrűségmátrix direkt meghatározására. Független-elektron modell keretein belül az elsőrendű sűrűségmátrixot hagyományosan az egyelektronos Hamilton-mátrix diagonalizálásával nyert betöltött molekulapályák segítségével számoljuk. A diagonalizálás számításigénye azonban a mátrix méretének harmadik hatványával nő, így nagy molekulák, például fehérjék esetén nem járható út. Az utóbbi években egyre nagyobb hangsúlyt kapnak azok a módszerek, amelyek az explicit mátrixdiagonalizálást elkerülve határozzák meg az egyelektronos sűrűségmátrixot. A cél a molekula méretével lineárisan skálázódó számítás- és memóriaigényű algoritmusok fejlesztése. Ma ez a terület a kvantumkémia egy fiatal, gyorsan fejlődő kutatási ágát jelenti. Az irodalomban publikált módszerek nagy része az elsőrendű sűrűségmátrix direkt meghatározásán alapul, elkerülve a betöltött molekulapályák meghatározását. Az eljárások egyik fő nehézségét a kapott sűrűségmátrix N -reprezentálhatóságának biztosítása jelenti. Független-elektron modell esetén az elsőrendű sűrűségmátrixnak idempotensnek és hermitikusnak kell lennie, és $\text{Sp } P = N$ kell, hogy teljesüljön, ahol N az elektronok száma. Ezen kritériumok közül viszonylag könnyen teljesíthető az utóbbi kettő, azonban az idempotencia sokszor sérül az eljárás során, s e sérülés

helyreállításához purifikációs algoritmusok használata szükséges. A dolgozatban ismertetett iterációs eljárás egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy az iteráció során az idempotencia nem sérül, azaz amennyiben a kiindulási sűrűségmátrix idempotens volt, az iteráció során mindvégig az is marad, purifikációra nincs szükség. A sűrűségmátrix spurja szintén megőrződik. A hermiticitás az iteráció során sérülhet, de belátható, hogy konvergált esetben a kapott sűrűségmátrix hermiticitása is helyre áll. Az effektív egyelektronos Hamilton-mátrix diagonalizálását elkerülve a molekulákon belül fellépő lokalításra alapozva ritkamátrixos technikák alkalmazásával a rendszer méretétől való lineáris számítási igényfüggést értünk el. Az irodalmi előzményeket a 3. fejezetben foglaljuk össze. Az általunk kifejlesztett új módszer leírását és numerikus eredményeit az 4. fejezet tartalmazza.

Az egyelektronos sűrűségmátrix ismeretében a molekula aktív részére lokalizált molekulapályákat állítunk elő. A lokalizált molekulapályákat egy egyszerű képlettel konstruáljuk anélkül, hogy valamilyen lokalizációs függvény optimalizálásához iteratív eljárást alkalmaznánk. Az így kapott, fragmensre lokalizált molekulapályák bázisán korrelációs energia számolást végzünk, míg a molekula fragmensen kívüli részét leíró, explicite meg nem határozott pályákat befagyasztjuk, azokat alacsonyabb szintű modellel közelítjük. Ezek a *befagyasztott* pályák a korrelációs energia számolásában nem vesznek részt. Az aktív molekulapályákra kifejtett hatásukat egy effektív Hamilton-operátor bevezetésével vesszük figyelembe. Ennek a megközelítésnek az irodalomban található rokon módszerekkel szemben az az előnye, hogy a lokalizált molekulapályák konstruálásakor kizárólag az általunk vizsgált molekularészletet vesszük figyelembe, ami hatékonyabb a lokalizált molekulapályák teljes molekulára való meghatározásánál.

Munkám során mindvégig a nemrelativisztikus kvantummechanika és a Born-Oppenheimer közelítés keretein belül maradtunk. Ennek megfelelően Hamilton-operátor alatt minden esetben az elektronok Hamilton-operátorát, hullámfüggvény alatt pedig a rögzített magok terében mozgó elektronok hullámfüggvényét értjük.

2. fejezet

Optimált Davidson-féle A-mátrix a perturbációszámításban

2.1. Bevezetés

A kémiai pontosság eléréséhez általában nem elegendő egy független-elektron modell (Hartree–Fock) alapján számolt energia, szükség van a korrelációs energia meghatározására is. A korrelációs energiát Löwdin nyomán az egzakt nemrelativisztikus energia és az egzakt Hartree–Fock energia különbségeként definiáljuk [2]. A korrelációs energia két, szigorúan szét nem választható részből tevődik össze: a dinamikus és a nemdinamikus elektronkorrelációból. A dinamikus elektronkorreláció meghatározására az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer a sokelektron perturbációszámítás.

A perturbációszámítás egy kis zavaró tényező, a perturbáció által kifejtett hatás leírására használható. Alkalmazása az elektronkorreláció számítására azon alapul, hogy feltételezésünk szerint az elektronkorreláció, vagyis az elektronok befolyása egymás mozgására, csak kis mértékben változtatja meg a nulladrendű rendszer megoldását. Amennyiben ez a feltétel nem teljesül, például Hartree–Fock egydetermináns hullámfüggvényt választva nulladrendű megoldásnak kötédisszociáció leírása esetén, akkor a perturbációszámítás érdemben nem tud javítani a nulladrendű megoldáson.

A perturbációs képletek levezetésére több formalizmus is született. A munkánk során használt Rayleigh–Schrödinger perturbációszámítás leírását számos kvantumkémia könyvben megtalálhatjuk [3, 4].

A perturbációszámítás során az egyik legfontosabb kérdés a partíció megválasztása, vagyis a rendszert leíró H Hamilton-operátor felbontása a nulladrendet adó H_0 és a perturbációt leíró V operátorok összegére

$$H = H_0 + V \quad . \quad (2.1)$$

Az Epstein–Nesbet partíció [5, 6] a nulladrendű Hamilton-mátrixot a Hamilton-operátort adott bázison reprezentáló Hamilton-mátrix diagonális elemeiként definiálja. Ebből adódóan egyik hátránya, hogy nem egyértelműen definiált, a nulladrendű Hamilton-operátor függ a választott bázistól. A tapasztalatok szerint ez a partíció nem ad kiegyensúlyozottan jó eredményeket, ezért kvantumkéimiai alkalmazása szűkkörű.

A nulladrendű Hamilton-operátorra az egyik legkézenfekvőbb választás az F Fock-operátor, vagyis $H_0 = F$. Az így definiált Møller–Plesset (MP) partíció [7] a leggyakrabban alkalmazott partíció, általában jobb eredményeket ad az Epstein–Nesbet partíciónál. A korrelációs energiára adódó korrekciós képletek a kanonikus molekulapályák bázisán a legegyszerűbbek, ahol a Fock-operátor, azaz a nulladrendű Hamilton-operátor diagonális. Spinpályák esetén az alábbi jól ismert képlet adja a másodrendű energiakorrekciót:

$$E_{MP}^{(2)} = - \sum_{ijab} \frac{[ij][ab]^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} , \quad (2.2)$$

ahol i, j betöltött, a, b virtuális pályainдекsek, ε_i a i -edik kanonikus molekulapálya pályae energiája, vagyis a diagonális Fock-mátrix F_{ii} eleme, $[ij][ab]$ antiszimmetrizált kételektron-integrál [12|12] konvenció szerint.

A számolások legnagyobb része kanonikus molekulapályák bázisán történik az energiakorrekciókat adó kifejezések egyszerűsége miatt. Nem kanonikus, például lokalizált molekulapályák bázisán a Møller–Plesset partíciónak megfelelő nulladrendű Hamilton-operátor, a Fock operátor nem diagonális, ezért a különböző rendű energiakorrekciókra levezetett egyenletek ezekben az esetekben jóval bonyolultabbak lesznek.

Az irodalomban számos javaslatot találunk a lokalizált molekulapályák bázisán történő perturbációs számítás megoldására. Kapuy [8, 9, 10] a nulladrendű Hamilton-operátornak a Fock-mátrix diagonális részét javasolta. Ez azonban magasabb rendekben a Fock-operátor off-diagonális elemei miatt új diagrammok megjelenését vonja maga után. Pulay a nemdiagonális Fock-mátrixot választotta nulladrendnek, ami egy csatolt lineáris egyenletrendszerhez vezet [11, 12, 13]. Davidson javaslata alternatív megoldását adja ennek a problémának. A Hamilton-operátor egy- és kételektronos részének újraparticionálásával a nemkanonikus molekulapályák bázisán diagonális Fock-operátorhoz jutunk, s így a diagonális nulladrendnek köszönhetően a szokásos, kanonikus MP képletekkel dolgozhatunk.

2.2. A Davidson-féle A -mátrix

2.2.1. Az újraparticionált Hamilton-operátor

Davidson 1972-ben publikált cikkében [1] hívja fel a figyelmet arra, hogy a Hamilton-operátor egy- és kételektronos részének újrafelosztása a kanonikus molekulapályák unitér transzformá-

cióját eredményezi, azaz bizonyos szempontból a kanonikus molekulapályák is tetszőlegesek. Levezetését most másodkvantált formalizmusba [14] átültetve közöljük.

A Hamilton-operátor az $\{a_\mu\}$ ortonormált spinpályák bázisán a következőképpen írható:

$$H = \underbrace{\sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} a_\mu^\dagger a_\nu}_{H^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger a_\sigma a_\lambda}_{H^{(2)}} , \quad (2.3)$$

ahol $h_{\mu\nu}$ jelöli az egyelektron-integrálokat, $[\mu\nu|\lambda\sigma]$ pedig a kételektron-integrálokat [12|12] konvencióban. $H^{(1)}$ a Hamilton-operátor egyelektronos, $H^{(2)}$ a Hamilton-operátor kételektronos része.

Vezessük be az A önadjungált egyelektron-operátort:

$$A = \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} a_\mu^\dagger a_\nu , \quad (2.4)$$

ahol $A_{\mu\nu} = A_{\nu\mu}^*$. Ez az operátor formálisan kételektronos alakban is írható. Szűrjünk be egy egységfelbontást a_μ^\dagger és a_ν közé, majd az indexek átnevezése után szimmetrizáljuk a kapott kifejezést:

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} a_\mu^\dagger a_\nu = \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} a_\mu^\dagger \left(\frac{1}{N-1} \sum_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda \right) a_\nu = \\ &= \frac{1}{N-1} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} A_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} a_\mu^\dagger a_\lambda^\dagger a_\sigma a_\nu = \frac{1}{N-1} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} A_{\mu\lambda} \delta_{\nu\sigma} a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger a_\sigma a_\lambda = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left(\frac{A_{\mu\lambda} \delta_{\nu\sigma}}{N-1} + \frac{A_{\nu\sigma} \delta_{\mu\lambda}}{N-1} \right) a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger a_\sigma a_\lambda \end{aligned} \quad (2.5)$$

A Hamilton-operátor egyelektronos tagjához adjuk hozzá, kételektronos részéből pedig vonjuk ki az A operátort:

$$H = \sum_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + A_{\mu\nu}) a_\mu^\dagger a_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger a_\sigma a_\lambda - \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} a_\mu^\dagger a_\nu . \quad (2.6)$$

Az A operátor kételektronos operátorra duzzasztott formáját behelyettesítve, majd a megfelelő tagokat csoportosítva a következő kifejezést kapjuk:

$$H = \underbrace{\sum_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + A_{\mu\nu}) a_\mu^\dagger a_\nu}_{\bar{H}^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left([\mu\nu|\lambda\sigma] - \frac{A_{\mu\lambda} \delta_{\nu\sigma} + A_{\nu\sigma} \delta_{\mu\lambda}}{N-1} \right) a_\mu^\dagger a_\nu^\dagger a_\sigma a_\lambda}_{\bar{H}^{(2)}} , \quad (2.7)$$

ahol $\bar{H}^{(1)}$ és $\bar{H}^{(2)}$ formájában újradefiniáltuk a Hamilton-operátor egy- és kételektronos részét. Így jutunk az újraparticionált Hamilton-operátorhoz. Vezessük be a $\bar{h}_{\mu\nu}$ jelölést az új egyelektron integrálokra:

$$\bar{h}_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + A_{\mu\nu} , \quad (2.8)$$

és a $[\overline{\mu\nu|\lambda\sigma}]$ jelölést az effektív kételektron-integrálokra:

$$[\overline{\mu\nu|\lambda\sigma}] = [\mu\nu|\lambda\sigma] - \frac{A_{\mu\lambda}\delta_{\nu\sigma} + A_{\nu\sigma}\delta_{\mu\lambda}}{N-1} . \quad (2.9)$$

A bevezetett effektív mennyiségekkel a Hamilton-operátor a következő alakban írható:

$$H = \underbrace{\sum_{\mu\nu} \bar{h}_{\mu\nu} a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}}_{\bar{H}^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\overline{\mu\nu|\lambda\sigma}] a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu}^{\dagger} a_{\sigma} a_{\lambda}}_{\bar{H}^{(2)}} . \quad (2.10)$$

Nemortogonális bázis esetén a képletek kicsit bonyolultabbak. Az $\{a_{\mu}\}$ bázisfüggvények átfedési mátrixát jelölje S :

$$S_{\mu\nu} = \langle a_{\mu} | a_{\nu} \rangle . \quad (2.11)$$

A nemortogonális eset kezelésének egyik módja biortogonális formalizmus [14] alkalmazása. Vezessük be az $\{\tilde{a}_{\mu}\}$ biortogonális bázist:

$$\tilde{a}_{\mu} = \sum_{\lambda} S_{\mu\lambda}^{-1} a_{\lambda} , \quad (2.12)$$

amelyre teljesül, hogy

$$\langle \tilde{a}_{\mu} | a_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} . \quad (2.13)$$

A biortogonális formalizmusban egy operátornak több, egymással ekvivalens alakja adható meg. A Hamilton-operátor esetén számunkra most az alábbi lesz a legpraktikusabb:

$$H = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu}^{\dagger} \tilde{a}_{\sigma} \tilde{a}_{\lambda} . \quad (2.14)$$

A Hamilton-operátorhoz hasonlóan az A egyelektronos operátort a következő formában írhatjuk:

$$A = \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu} . \quad (2.15)$$

Az ortonormált esettel analóg módon újraparticionáljuk a Hamilton-operátort A segítségével:

$$H = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu} + \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu} - \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\mu\nu|\lambda\sigma] \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu}^{\dagger} \tilde{a}_{\sigma} \tilde{a}_{\lambda} . \quad (2.16)$$

Egy egységoperátor beszúrásával kételektronos operátorra duzzasztjuk az A operátort:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu} = \sum_{\mu\nu} A_{\mu\nu} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \left(\frac{1}{N-1} \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} \tilde{a}_{\lambda} \right) \tilde{a}_{\nu} = \\ &= \frac{1}{N-1} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} A_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} a_{\lambda}^{\dagger} \tilde{a}_{\sigma} \tilde{a}_{\nu} = \frac{1}{N-1} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma\tau} A_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} S_{\lambda\tau} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\tau}^{\dagger} \tilde{a}_{\sigma} \tilde{a}_{\nu} = \\ &= \frac{1}{N-1} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} A_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma} \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu}^{\dagger} \tilde{a}_{\sigma} \tilde{a}_{\lambda} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left(\frac{A_{\mu\lambda} S_{\nu\sigma}}{N-1} + \frac{A_{\nu\sigma} S_{\mu\lambda}}{N-1} \right) \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu}^{\dagger} \tilde{a}_{\sigma} \tilde{a}_{\lambda} . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Az A operátor behelyettesítésével az újrapartícionált Hamilton-operátor az alábbi alakot ölti:

$$H = \sum_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + A_{\mu\nu}) \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left([\mu\nu|\lambda\sigma] - \frac{A_{\mu\lambda}S_{\nu\sigma}}{N-1} - \frac{A_{\nu\sigma}S_{\mu\lambda}}{N-1} \right) \tilde{a}_{\mu}^{\dagger} \tilde{a}_{\nu}^{\dagger} \tilde{a}_{\sigma} \tilde{a}_{\lambda} . \quad (2.18)$$

Az újradefiniált egy- és kételektron-integrálokra bevezetjük a $\bar{h}_{\mu\nu}$ és a $\overline{[\mu\nu|\lambda\sigma]}$ jelöléseket:

$$\bar{h}_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + A_{\mu\nu} \quad (2.19)$$

$$\overline{[\mu\nu|\lambda\sigma]} = [\mu\nu|\lambda\sigma] - \frac{A_{\mu\lambda}S_{\nu\sigma}}{N-1} - \frac{A_{\nu\sigma}S_{\mu\lambda}}{N-1} . \quad (2.20)$$

2.2.2. A transzformált Fock-operátor

A Hamilton-operátor újrapartíciójának hatására új Fock-operátorhoz jutunk. A transzformált \bar{F} Fock-operátort az újrapartícionált Hamilton-operátorhoz tartozó effektív egy- és kételektron-integrálokkal a következő alakban írhatjuk:

$$\bar{F}_{\mu\nu} = \bar{h}_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \overline{[\mu\lambda|\nu\sigma]} . \quad (2.21)$$

A képletben szereplő P a transzformációra természetesen invariáns Ψ egydetermináns alakú Hartree–Fock hullámfüggvényhez tartozó elsőrendű sűrűségmátrix:

$$P_{\lambda\sigma} = \langle \Psi | a_{\sigma}^{\dagger} a_{\lambda} | \Psi \rangle , \quad (2.22)$$

amelyről a későbbiekben formálisan is belátjuk, hogy a transzformáció hatására nem változik.

Az újrapartícionált Hamilton-operátorból számolt új \bar{F} Fock-operátor az eredeti F Fock-operátorhoz képest az alábbi összefüggés szerint módosul ortonormált bázisfüggvények esetén:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\mu\nu} &= \bar{h}_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left(\overline{[\mu\lambda|\nu\sigma]} - \overline{[\mu\lambda|\sigma\nu]} \right) = \\ &= F_{\mu\nu} - \frac{A_{\mu\nu}}{N-1} - \frac{\delta_{\mu\nu}}{N-1} \text{Sp} (AP) + \frac{(AP + PA)_{\mu\nu}}{N-1} . \end{aligned} \quad (2.23)$$

Mátrixokkal kifejezve ezt a következőképpen írhatjuk:

$$\bar{F} = F - \frac{A}{N-1} - \frac{\text{Sp} (AP)}{N-1} \mathbf{I} + \frac{AP + PA}{N-1} . \quad (2.24)$$

Nemortogonális bázison a transzformált Fock-mátrix elemeire az alábbi képletet kapjuk

$$\bar{F}_{\mu\nu} = \bar{h}_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left(\overline{[\mu\lambda|\nu\sigma]} - \overline{[\mu\lambda|\sigma\nu]} \right) = \quad (2.25)$$

$$= F_{\mu\nu} - \frac{A_{\mu\nu}}{N-1} - \frac{S_{\mu\nu}}{N-1} \text{Sp} (AP) + \frac{(APS + SPA)_{\mu\nu}}{N-1} , \quad (2.26)$$

amelyet mátrixokkal az alábbi alakban írhatunk:

$$\bar{F} = F - \frac{A}{N-1} - \frac{\text{Sp}(AP)}{N-1}S + \frac{APS + SPA}{N-1}. \quad (2.27)$$

A Hamilton-operátor egy- és kételektronos részének hangolásával a Fock-operátorral együtt változnak a Fock-operátor sajátértékei, a pályae energiák, illetve sajátfüggvényei, a kanonikus molekulapályák, amelyek így akár lokalizált jelleget is ölthetnek. Az eredeti kanonikus molekulapályákat és az újraparticionált Hamilton-operátorhoz tartozó Fock-mátrixot diagonalizáló pályakészletet unitér transzformáció kapcsolja össze. A transzformáció hatására az eredeti kanonikus molekulapályák bázisán diagonális F Fock-mátrixból egy \bar{F} blokkdiagonális mátrixot kapunk, a betöltött-virtális blokk továbbra is nulla lesz.

A továbbiakban Davidson-partíciónak nevezzük azt a partíciót, amikor nulladrendű Hamilton-operátorként az A operátorral való transzformáció után kapott újraparticionált Hamilton-operátorhoz tartozó Fock-operátort választjuk. Azaz a Davidson-partíció nem más, mint az újraparticionált Hamilton-operátorhoz rendelt Møller-Plesset partíció.

2.2.3. A transzformációra invariáns mennyiségek

A transzformáció hatására természetesen a HF egydetermináns hullámfüggvény, vagyis a betöltött pályák által kifeszített altér, a HF sűrűségmátrix és a HF energia nem változik meg, hiszen maga a Hamilton-operátor sem változik.

Formálisan is belátható, hogy az eredeti F és a transzformált \bar{F} Fock-operátorok ugyanahhoz a P sűrűségmátrixhoz vezetnek. Könnyen ellenőrizhetjük, hogy ortonormált bázison az

$$[\bar{F}, P] = [F, P] \quad (2.28)$$

összefüggés teljesül a kommutátorokra, ami azt jelenti, hogy amennyiben az egzakt P Hartree-Fock sűrűségmátrixra megkövetelt $[F, P] = 0$ egyenlet kielégül, akkor $[\bar{F}, P] = 0$ is teljesül.

Az újraparticionált Hamilton-operátor várható értékét felírva, s a benne szereplő effektív egy- és kételektron-integrálok kifejezését behelyettesítve formálisan is ellenőrizhetjük a HF energia amúgy triviális invarianciáját is. Például ortonormált bázis esetén:

$$\begin{aligned} \langle \bar{H} \rangle &= \sum_{\mu\nu} \bar{h}_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [\overline{\mu\nu|\lambda\sigma}] (P_{\mu\lambda} P_{\nu\sigma} - P_{\mu\sigma} P_{\nu\lambda}) = \\ &= \langle H \rangle + \text{Sp}(AP) - \frac{\text{Sp}(AP) \text{Sp}(P)}{N-1} + \frac{\text{Sp}(APP)}{N-1} = \\ &= \langle H \rangle + \text{Sp}(AP) \left(1 - \frac{N}{N-1} + \frac{1}{N-1} \right) = \langle H \rangle. \end{aligned} \quad (2.29)$$

2.3. Optimált Davidson-partíció

A perturbációs számítás területén még számos nyitott kérdés vár megválaszolásra. Ezek közé tartozik a partíció problémája is. Bár a Møller–Plesset partíció általában jól működik, felmerül az igény, hogy az alacsonyabb rendekben pontosabb energia- és hullámfüggvény-korrektciókat kapjunk, javítsunk a perturbációs sor konvergenciáján. Amennyiben a partíció definiálásakor változtatható paramétereket is beépítünk a nulladrendű Hamilton-operátorba és a perturbációba, az így nyert szabadsági fokokat felhasználhatjuk a partíció hangolására. Egy megfelelő célfüggvényt ezen paraméterek szerint optimalizálva, bizonyos szempontból a legjobb ún. *optimált* partícióhoz juthatunk. Ezek közé tartozik Szabados Ágnes és Surján Péter optimált partíciója [15, 16], akik az elsőrendű hullámfüggvénnyel számolt Rayleigh-hányados harmadrendig közelített kifejtését minimalizálták a nulladrendű Hamilton-operátor sajátértékeinek módosítását szolgáló szinteltoló paraméterek függvényében. Nagyon jó eredményekhez jutottak, de a paraméterek magas száma csak kis rendszer esetén teszi kivitelezhetővé az eljárást. Kevesebb, csak a bázis dimenziójával egyező számú paramétert kell optimalnunk, ha a kanonikus molekulapályák pályae energiája szerint minimalizáljuk a harmadrendű Møller–Plesset energiát [17]. Ez az optimált kvázirészecske energiákon alapuló partíció azonban az eredmények szerint nem tartalmaz elegendő szabad paramétert, a minimalizációs eljárás csak kis rendszerek esetén hozott számottevő javulást. Davidson ötlete lehetőséget ad rá, hogy a pályae energiák mellett magukat a molekulapályákat is optimalhassuk, megőrizve a Møller–Plesset partíció kanonikus molekulapályák bázisán érvényes egyszerű képletei nyújtotta előnyöket.

Munkánk során kerestük azt az optimált Davidson-partíciót, amely a legjobb elsőrendű Rayleigh–Schrödinger perturbált hullámfüggvényt adja. Egy hullámfüggvény *jóságának* méréseére használhatjuk a reziduálisvektor normanégyszetét. Egy Φ próbafüggvény $|\mathbf{r}\rangle$ reziduálisvektorát az alábbi módon definiáljuk:

$$|\mathbf{r}\rangle = (H - E)|\Phi\rangle, \quad (2.30)$$

ahol H a Hamilton-operátor, $E = \langle\Phi|H|\Phi\rangle$ pedig a Φ hullámfüggvénnyel számolt energia. A legjobb hullámfüggvényként definiáljuk azt a Φ -t, amelynek reziduális normanégyszete, azaz

$$||\mathbf{r}||^2 = \langle\mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle = \langle\Phi|(H - E)^2|\Phi\rangle \quad (2.31)$$

minimális. A reziduális normanégyszete nemnegatív és akkor és csak akkor nulla, amennyiben Φ egzakt sajátfüggvénye a H Hamilton-operátornak.

Az A mátrixszal való transzformáció után az elsőrendű $|\bar{\Psi}^1\rangle$ hullámfüggvényt a transzformáció után kapott új kanonikus molekulapályák bázisán a kanonikus MP képlet segítségével

a következő alakban írhatjuk:

$$|\bar{\Psi}^1\rangle = |\mathbf{HF}\rangle - \frac{1}{2} \sum_{ijab} \frac{\overline{[ij|ab]}}{\bar{\varepsilon}_a + \bar{\varepsilon}_b - \bar{\varepsilon}_i - \bar{\varepsilon}_j} \hat{E}_j^b \hat{E}_i^a |\mathbf{HF}\rangle, \quad (2.32)$$

ahol i, j betöltött, a, b virtuális térbeli molekulapályaindexek, $\hat{E}_i^a = \sum_{\sigma} a_{\sigma}^+ i_{\sigma}^-$ az unitér csoport generátora, $\overline{[ij|ab]}$ az újrapartícionált Hamilton-operátorhoz tartozó kételektron-integrál, $\bar{\varepsilon}_i$ pedig a transzformált Fock-operátor sajátértéke, a transzformáció után kapott pályaeenergia.

A reziduális normájának az A mátrix elemei szerinti minimalizálásához a következő egyenletrendszer kell megoldanunk:

$$\frac{\partial ||\mathbf{r}||}{\partial A_{\mu\nu}} = 0. \quad (2.33)$$

Az optimalizálást egy ismert szélsőértékkereső algoritmussal, a Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algoritmussal végezzük [18]. A szükséges gradienst és a diagonális Hesse-mátrixot numerikusan határozzuk meg.

2.3.1. A reziduális norma számolása

A reziduális normáját egy explicit képlet alapján számoltam. A képlet levezetéséhez készítettem egy szimbolikus algebrai programot [19], amely az alábbi szerkezetű, az unitér csoport generátoroperátoraiból álló kifejezések kiértékelésére képes:

$$\sum_{i,j,k,l}^{occ} \sum_{a,b,c,d}^{virt} \frac{[ij|ab]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \frac{[kl|cd]}{\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_k - \varepsilon_l} [xy|yz][rs|tu] \langle E_i^a E_j^b E_z^x E_t^r E_u^s E_l^d E_k^c \rangle \quad (2.34)$$

Az új program egy Szabados Ágnes által készített programra [20] építkezik, amely a Wick-tétel alkalmazásával másodkvantált operátorokból álló kifejezések kiértékelésére szolgál. Az új program működési elve azon alapul, hogy a térbeli pályák között az összes lehetséges módon kiosztja az α és β spinindexeket, majd a külön az α , külön a β spinindexekre kapott másodkvantált kifejezéseket kiértékeli Szabados Ágnes programjának segítségével. A szükséges indexekre való összegzés végrehajtása után az eredmény sorokat kanonikus alakba hozva megkeresi és összevonja az azonosakat, majd szöveges formátumban adja meg a végeredményt. Az eredményül kapott képletet a MUNGAUSS [21] kvantumkémiai programcsomag budapesti verziójába [22] illesztettem. A reziduális normanegyzetére vonatkozó képletet a terjedelme miatt a dolgozatban nem közöljük.

Az eredményül kapott képlet ellenőrzése céljából a képlet alapján számolt reziduális normanegyzetet egy FCI (teljes konfigurációs kölcsönhatás) kód [23] által meghatározott reziduális normanegyzethez hasonlítottuk. Ez egyben a képletet levezető szimbolikus algebrai program

tesztelését is jelentette. Egy egyszerűbb ellenőrzési lehetőséget adott az MP2 energiakorrekcióját megadó képlet unitér csoport generátorokkal kifejezett képlete alapján

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{pqrs} [pq|rs] \langle \text{HF} | E_r^p E_s^q | \Psi^{(1)} \rangle = \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{pqrsijab} [pq|rs] \frac{[ij|ab]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \langle \text{HF} | E_r^p E_s^q E_j^b E_i^a | \text{HF} \rangle \end{aligned} \quad (2.35)$$

a jól ismert térbeli kanonikus molekulapályák bázisán érvényes

$$E^{(2)} = - \sum_{ijab} \frac{[ij|ab][ij|ab]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (2.36)$$

MP2 formula levezetése, ahol i, j betöltött, a, b virtuális, p, q, r, s pedig betöltött vagy virtuális térbeli molekulapályák indexeit jelöli.

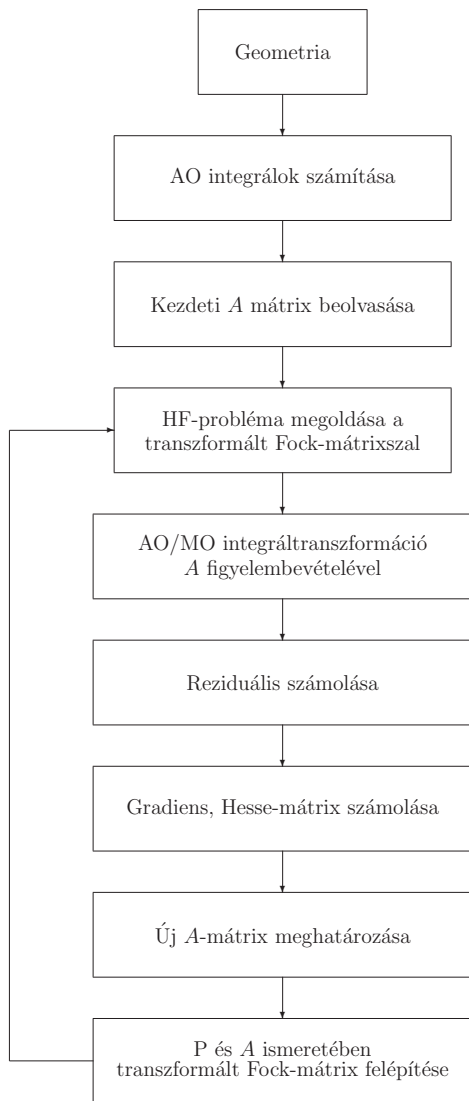
2.3.2. A minimalizációs eljárás

Az A mátrix optimalizálását a 2.1 ábrán látható algoritmus szerint végeztem. Fontos kérdés az eljárás során az optimalizálandó paraméterek száma. Az A operátor önadjungált voltából következik, hogy ha N a bázisfüggvények száma, akkor legfeljebb $\frac{N(N+1)}{2}$ független paramétere lehet az A mátrixnak. Másrészt viszont belátható, hogy az A mátrix kanonikus molekulapályák bázisán reprezentált alakjában a betöltött-virtuális blokk elemeinek a transzformált Fock-mátrixra nincs hatása [1]. Ezzel a megfontolással N_{occ} betöltött és N_{virt} virtuális molekulapálya esetén elegendő $\frac{N_{\text{occ}}(N_{\text{occ}}+1)}{2} + \frac{N_{\text{virt}}(N_{\text{virt}}+1)}{2}$ darab független paraméter. Az általunk vizsgált egyszerű rendszerek esetén azt tapasztaltuk, hogy az optimalizálás eredményét, például az optimalizálás eredményéül kapott A mátrixszal való transzformáció után számolt másodrendű Møller–Plesset energiát (OPT-MP2) nem befolyásolja számottevően a paraméterek száma, csupán az iteráció konvergenciájára van hatással. Ezért munkám során az egyszerűség kedvéért a magasabb számú (redundáns) paraméterrel dolgoztam.

Az újrapartíció után kapott új kanonikus molekulapályák közül ki kell választanunk a betöltött alteret alkotó pályákat. Az új pályae energiák sorrendje ezt nem okvetlenül tükrözi. Ismerve a transzformálatlan Fock-operátor sajátfüggvényeit és sajátértékeit, felépíthetjük a betöltött alter projektorát, a P elsőrendű Hartree–Fock sűrűségmátrixot. A transzformált pályákat a Hartree–Fock sűrűségmátrixszal a betöltött alterre vetítve kiválaszthatók a betöltött molekulapályák.

A reziduálisban szereplő E energiát az elsőrendű hullámfüggvénnyel vett várható értéként számoltam.

A reziduális normanégyszetének meghatározása meglehetősen költséges eljárás, az explicit képlet alapján N^6 hatványfüggés szerint növekvő gépidőigényt jelent. Az eljárás számításigényének csökkentése érdekében megpróbáltam közelíteni a reziduális normanégyszetét, de a



2.1. ábra. A Davidson-féle A mátrix optimalálása

kifejezésben szereplő legdrágább tagokat elhagyva az optimalás eredménye sokat romlott, így ez a lépés nem volt célravezető.

2.3.3. Numerikus eredmények

Az optimált Davidson-partíciót több bázisban meghatároztam a H_2 , H_2O és a HeH_2 molekulákra. A legfontosabb kérdések, amelyekre választ vártunk, hogy vajon a reziduális csökkenése maga után vonja-e az A mátrixszal történő transzformáció után, a szokásos MP képletekkel számított másodrendű OPT-MP2 energia csökkenését, illetve hogy a jobb elsőrendű hullámfüggvény együtt jár-e a perturbációs sor konvergenciájának javulásával. Munkánk során vizsgáltuk azt is, hogy az optimált Davidson partícióhoz tartozó új kanonikus molekulapályák mennyiben térnek el az eredeti kanonikus molekulapályáktól, esetleg lokalizált jelleget öltenek-e. A továbbiakban OPT-MP2 és OPT-MP3 alatt az optimált A mátrixszal való transzformáció után az új kanonikus molekulapályák bázisán a hagyományos, kanonikus MP2 és MP3 képletekkel számolt másod- és harmadrendű energiát értjük. Összehasonlításuként szerepelnek a pályaenergiák optimalásával számított másodrendű eps-OPT2 energiák [17], valamint a teljes konfigurációs kölcsönhatás (FCI) módszerével [24] meghatározott energiák is.

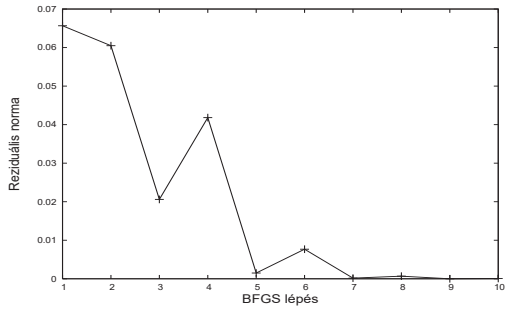
H_2 molekula

Az elsőrendű hullámfüggvényhez tartozó reziduális normájának minimalizálását a Davidson-féle A mátrix elemeinek függvényében minimális (STO-6G), 6-311G és 6-311G** bázisban végeztem el. Mindhárom bázisban ugyanannál az egyensúlyközeli geometriánál számoltam, a H - H kötéstávolság 0,74 Å volt.

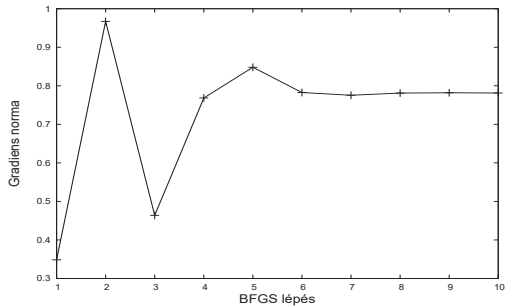
A kvantumkémiában az egyik legegyszerűbb vizsgálható rendszer a H_2 molekula minimális bázisban. A reziduális normájának a BFGS eljárás során történő változását a 2.2 ábra mutatja. A reziduális normája viszonylag gyorsan, 7-8 lépésben, oszcillálva nullára csökken. Az optimalás során a reziduális norma gradiense a 2.3 ábra szerint változik. A számítás során azt tapasztaltuk, hogy bár a reziduális normája nullára csökken és az OPT-MP2 energia is eléri a FCI értéket, a reziduális norma gradiense csökken a vártaknál megfelelően nullára.

A 2.4 ábrán az aktuális A mátrixszal való transzformáció után kapott transzformált Fock-mátrix alapján a kanonikus MP2 képlettel számolt OPT-MP2 másodrendű energiát ábrázoljuk az iterációs lépések függvényében. Az ábrán a folytonos vízszintes vonal a FCI energiát mutatja. Az OPT-MP2 energia a reziduális normájához hasonló módon, oszcillálva, 8-9 lépésben a FCI energiához konvergál. Ennél az egyszerű rendszernél tehát a reziduális normájának csökkenése egyértelműen az MP2 energia javulásával jár.

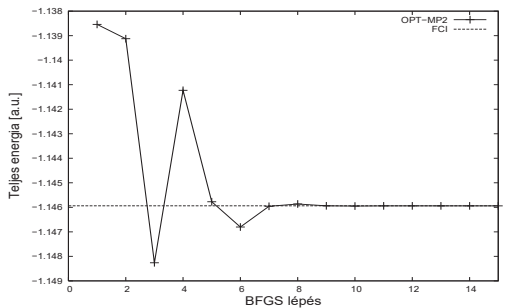
A 2.5 ábra mutatja a reziduális normájának változását a 6-311G bázisban végzett optimalás során. A norma ebben az esetben is jelentősen lecsökken, de nem éri el a nulla szintet. A



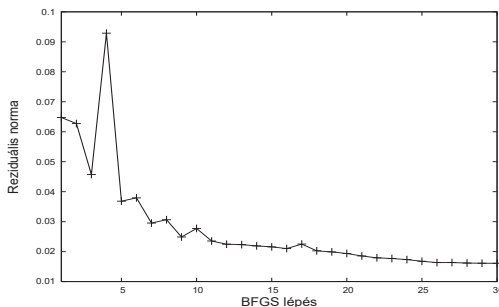
2.2. ábra. A reziduális norma az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, minimális bázis



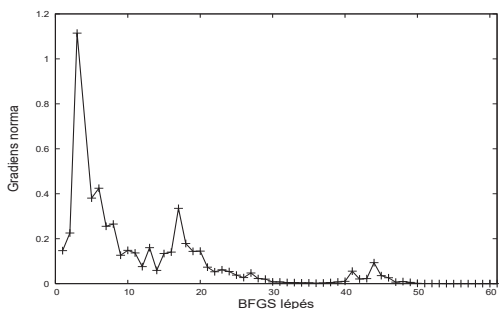
2.3. ábra. A reziduális norma gradiense az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, minimális bázis



2.4. ábra. A másodrendű OPT-MP2 teljes energia az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, minimális bázis



2.5. ábra. A reziduális norma az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, 6-311G bázis

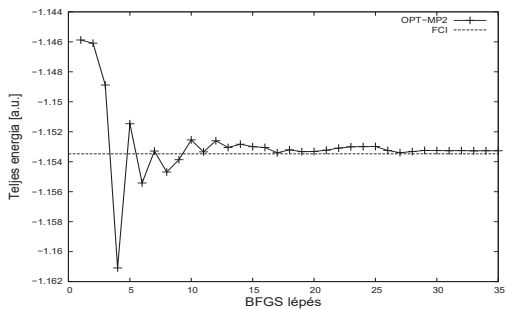


2.6. ábra. A reziduális norma gradiense az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, 6-311G bázis

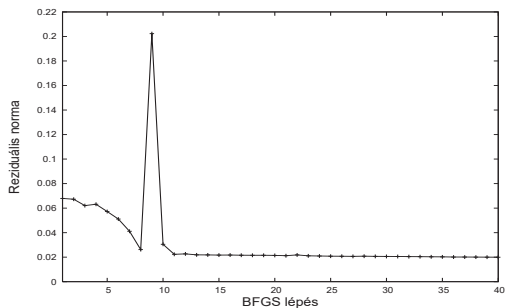
konvergencia is lassabb, körülbelül 30 lépésre van szükség a teljes konvergenciához. A reziduális normájával párhuzamosan annak gradiense is nullára csökken, amit a 2.6 ábrán láthatunk. Az OPT-MP2 energia változását a BFGS iteráció során a 2.7 ábra mutatja. Az iteráció során az OPT-MP2 energia nagyon sokat javul, FCI közeli értéket ér el. Mindhárom görbénél oszcilláló konvergenciát tapasztalunk.

6-311G** bázis esetén a fenti két modellhez hasonló eredményre jutunk. A 2.8 és a 2.9 ábra mutatja a reziduális normájának és gradienseinek csökkenését az iteráció során. A reziduális normája a H_2 molekula 6-311G rendszerhez hasonlóan ebben az esetben sem csökken le nullára. A gradiens viszont 15-20 lépés alatt eléri a nulla határértéket. Az optimalás most is sokat javít az MP2 energián (2.10 ábra), de nem éri el a FCI energiát. A 9. iterációs lépésnél mindhárom görbén tapasztalható kiugrást a BFGS algoritmus okozza.

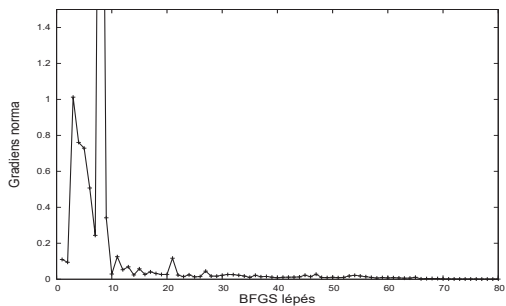
A 2.1 táblázatban összesítve látjuk a H_2 molekulára különböző bázisokban számított MP2



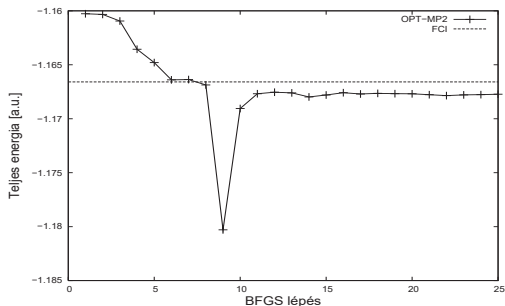
2.7. ábra. A másodrendű OPT-MP2 teljes energia az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, 6-311G bázis



2.8. ábra. A reziduális norma az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, 6-311G** bázis



2.9. ábra. A reziduális norma gradiense az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, 6-311G** bázis



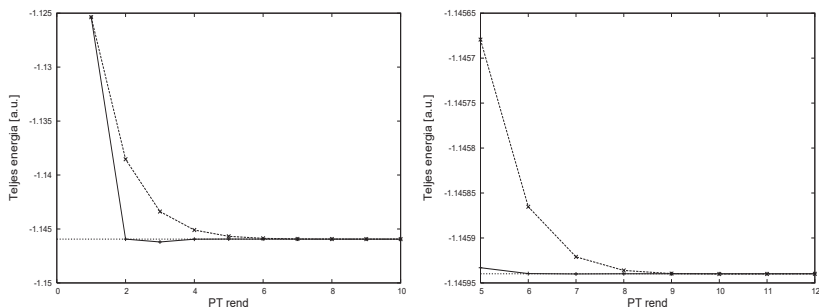
2.10. ábra. A másodrendű OPT-MP2 teljes energia az iterációs lépések függvényében H_2 -molekula, 6-311G** bázis

és MP3 teljes energiákat, az optimalás eredményeül kapott OPT-MP2 és OPT-MP3 energiákat, valamint a pályae energiák optimalásával számított másodrendű eps-OPT2 energiát és referenciaként a FCI energiát. Az OPT-MP2 érték minden esetben közelebb van a FCI energiához az MP2 értéknél, és a 6-311G** bázison kívül az MP3 energiánál is. Ahogy nő a bázis mérete, úgy lesz egyre nagyobb a különbség a FCI és az OPT-MP2 energia között. Az OPT-MP3 mindegyik bázis esetében egy kicsit mélyebb energiát ad a FCI energiánál. A fenti bázisokban a minimalizációs eljárás eredményeül kapott optimalt Davidson-partíció mellett Knowles és Handy FCI programjának [24] segítségével meghatároztam a perturbáció magasabb rendjeihez tartozó energiakorrekciókat. Az így kapott perturbációs sor konvergenciáját ábrázolja minimális bázisban, 6-311G és 6-311G** bázisokban a 2.11, 2.12 és 2.13 grafikon. Mindegyik ábrán a vízszintes vonal a FCI energiát jelöli, a két görbe pedig a kanonikus, nem transzformált MP partíciónak megfelelő perturbációs sort, illetve az optimalt Davidson-partíció által generált perturbációs sort mutatja. A H_2 molekula esetén mindhárom bázisban a perturbációs sor konvergenciájának jelentős javulását tapasztaljuk az optimalt partíció esetén a kanonikus MP partícióhoz viszonyítva. 6-311G** bázis esetén a kilencedik rend körül azonban már jobbnak mutatkozik a kanonikus MP partíció.

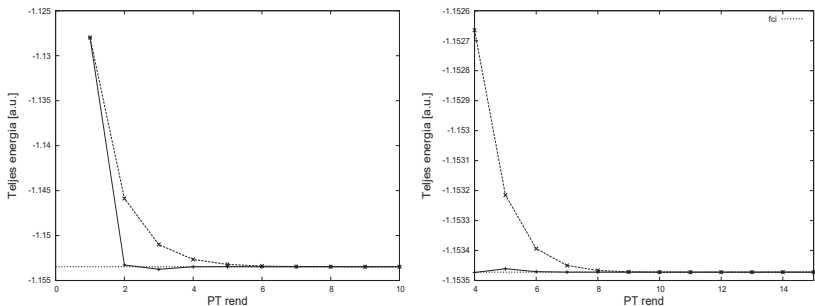
Minimális bázis esetén a betöltött és a virtuális alteret is egyetlen molekulapálya alkotja. Így az energiaszinteket rögzítve csak egyetlen optimalandó paraméter marad, ami ebben az esetben csupán a betöltött kanonikus molekulapálya pályae energiájának változását eredményezi, vagyis egy egyszerű szinteltolásnak felel meg. Ebben az egyszerű esetben megegyezik az optimalandó paraméterek száma a pályae energiákat optimaló módszer paramétereinek számával. A két módszer csupán a minimalizálendő célfüggvényben különbözik. Összehasonlítva a két módszerrel nyert másodrendű energiát (OPT-MP2 és eps-OPT2) azt látjuk, hogy az A mátrix

Bázis	HF	MP2	MP3	OPT-MP2	OPT-MP3	eps-OPT2	FCI
STO-6G	-1.125372	-1.13854	-1.14339	-1.14594	-1.14620	-1.14621	-1.14594
6-311G	-1.12799	-1.14588	-1.15100	-1.15328	-1.15375	-1.15357	-1.15347
6-311G**	-1.13248	-1.16027	-1.16624	-1.16797	-1.16874	-1.16853	-1.16659
pVTZ	-1.13297	-1.16464	-1.17026	-1.17209	-1.17290	-1.17151	-1.17233

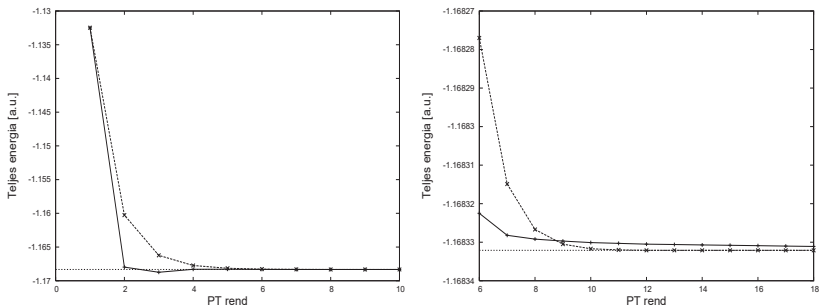
2.1. táblázat. A H_2 molekula esetén különböző bázisokban meghatározott Hartree–Fock (HF), másod- és harmadrendű MP, optimált Davidson-partícióban számolt másod- és harmadrendű és a pályae energiák optimalásával számított másodrendű teljes energiák, valamint referenciaként a FCI teljes energia atomi egységben.



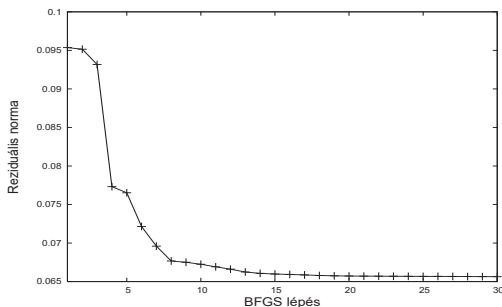
2.11. ábra. A perturbációs sor konvergenciája és a görbe végének nagyítása H_2 -molekula, STO-6G bázis esetén. A szaggatott vonal a Møller–Plesset partíció mellett, a folytonos vonal az optimált Davidson-partíció mellett számított teljes energiákat mutatja a perturbáció különböző rendjeiben atomi egységben. A pontozott vízszintes vonal a FCI energiát jelöli.



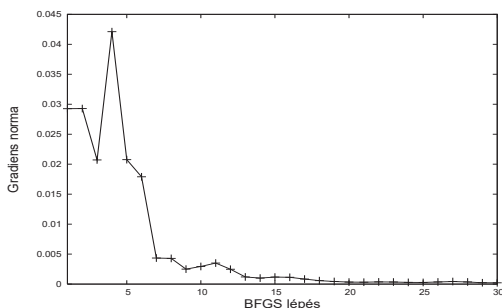
2.12. ábra. A perturbációs sor konvergenciája és a görbe végének nagyítása H_2 -molekula, 6-311G bázis esetén. A szaggatott vonal a Møller–Plesset partíció mellett, a folytonos vonal az optimált Davidson-partíció mellett számított teljes energiákat mutatja a perturbáció különböző rendjeiben atomi egységben. A pontozott vízszintes vonal a FCI energiát jelöli.



2.13. ábra. A perturbációs sor konvergenciája és a görbe végének nagyítása H_2 -molekula, 6-311G** bázis esetén. A szaggatott vonal a Møller–Plesset partíció mellett, a folytonos vonal az optimált Davidson-partíció mellett számított teljes energiákat mutatja a perturbáció különböző rendjeiben atomi egységben. A pontozott vízszintes vonal a FCI energiát jelöli.



2.14. ábra. A reziduális norma az iterációs lépések függvényében H₂O molekula, minimális bázis

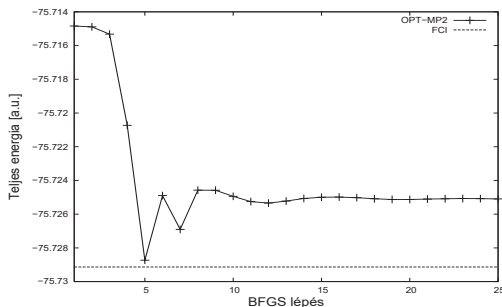


2.15. ábra. A reziduális norma gradiense az iterációs lépések függvényében H₂O molekula, minimális bázis

optimalálása az egzakt FCI energiát adja, míg a pályae energiák optimalálása túl mély, FCI energia alatti teljes energiát eredményez.

H₂O molekula

A vízmolekulára a magas számításigény miatt az optimalálást csak minimális bázisban végeztem el. A számítás 0,96 Å kötéstávolság és 105 fokok kötésszög mellett történt. Az elvégzett számolások eredményét a 2.2 táblázatban foglaljuk össze. A reziduális norma a 2.14 ábra, a gradiens pedig a 2.15 ábra szerint húsz iterációs lépés alatt közel nullára csökken. A 2.16 ábra mutatja az OPT-MP2 energia változását az optimalizációs eljárás során. A folytonos vonal a FCI energiát jelöli. Az optimalálás sokat javít az eredeti MP2 eredményen, azonban a kapott OPT-MP2 érték nem közelíti meg annyira a FCI energiát, mint a H₂ molekula esetén.



2.16. ábra. A másodrendű OPT-MP2 teljes energia az iterációs lépések függvényében H_2O molekula, minimális bázis

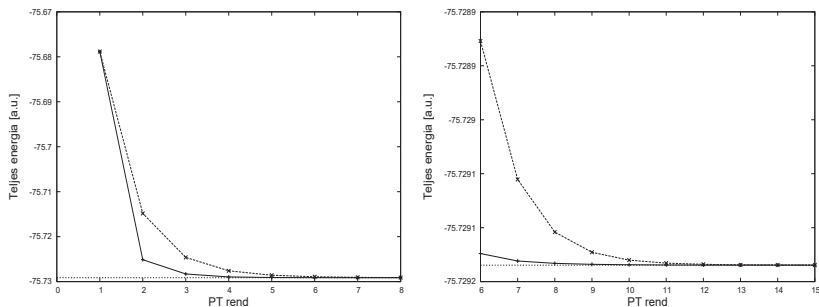
Bázis	HF	MP2	MP3	OPT-MP2	OPT-MP3	eps-OPT2	FCI
STO-6G	-75.67884	-75.71484	-75.72462	-75.72513	-75.72830	-75.72771	-75.72913

2.2. táblázat. A H_2O molekula esetén minimális bázisban meghatározott Hartree-Fock (HF), másod- és harmadrendű MP, optimált Davidson-partícióban számolt másod- és harmadrendű és a pályae energiák optimalásával számított másodrendű teljes energia, valamint referenciaként a FCI teljes energia atomi egységben.

Az OPT-MP3 energia tovább javít az OPT-MP2 értéken, bár a FCI energiánál mélyebb energiát ad. A perturbációs sor konvergenciáját a 2.17 ábrán láthatjuk. A H_2 molekulánál tapasztaltakhoz hasonlóan javul a perturbációs sor konvergenciája az optimalás eredményeül kapott A mátrixszal történő transzformáció hatására. A kevesebb paraméteret tartalmazó pályae energiákat optimaló eljárás ebben az esetben a FCI energiához közelebbi eredményt ad, mint az OPT-MP2.

He – H_2 rendszer

A He – H_2 rendszerre az optimalást $0,74 \text{ \AA}$ hosszúságú H-H, $1,0 \text{ \AA}$ hosszúságú He-H kötéstávolság és $90,0$ fokok He-H-H kötésszög mellett végeztem STO-6G és 3-21G bázisokban. A kapott eredményeket a 2.3 táblázat foglalja össze. Mindkét bázis esetén az előzőekben vizsgált rendszereknél tapasztaltakhoz hasonló eredményeket kapunk, az optimalás itt is sokat javít a másodrendű energia értéken, az eredményül nyert OPT-MP2 energia a FCI energiához nagyon közel esik. A 2.18 és a 2.19 ábrákon láthatjuk a perturbációs sor konvergenciáját az optimalás eredményeül kapott A mátrixszal való transzformáció után, valamint transzformáció nélkül



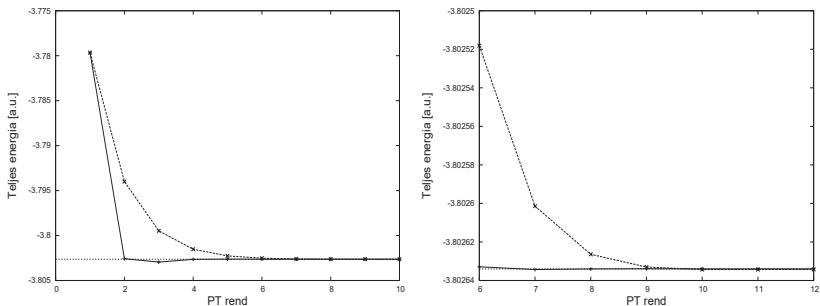
2.17. ábra. A perturbációs sor konvergenciája és a görbe végének nagyítása H_2O molekula, $\text{STO} - 6\text{G}$ bázis esetén. A szaggatott vonal a Møller-Plesset partíció mellett, a folytonos vonal az optimált Davidson-partíció mellett számított teljes energiákat mutatja a perturbáció különböző rendjeiben atomi egységben. A pontozott vízszintes vonal a FCI energiát jelöli.

Bázis	HF	MP2	MP3	OPT-MP2	OPT-MP3	eps-OPT2	FCI
STO-6G	-3.77966	-3.79400	-3.79948	-3.80258	-3.80295	-3.80292	-3.80263
3-21G	-3.78999	-3.82031	-3.82865	-3.83037	-3.83238	-3.83237	-3.83224

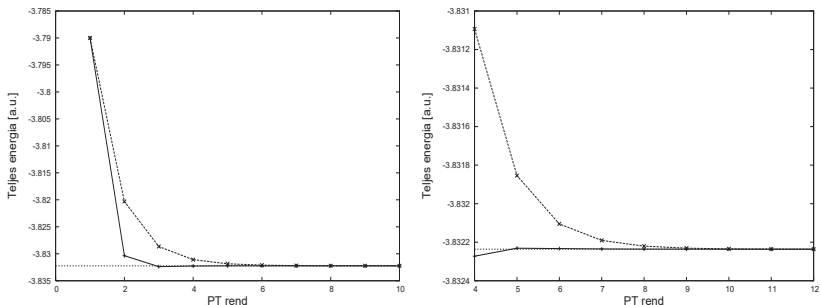
2.3. táblázat. A $\text{He} - \text{H}_2$ rendszerre minimális és 3-21G bázisban meghatározott Hartree-Fock (HF), másod- és harmadrendű MP, optimált Davidson-partícióban számolt másod- és harmadrendű és a pályae energiák optimalizálásával számított másodrendű teljes energiák, valamint referenciaként a FCI teljes energia atomi egységben.

kanonikus molekulapályák bázisán. Az előző esetekhez hasonlóan az optimalizálás sokat javít a perturbációs sor konvergenciáján.

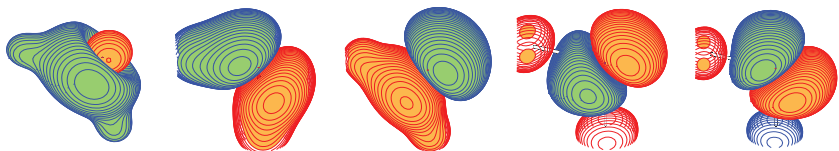
Ábrázolva az optimalizálás után kapott transzformált Fock-mátrix sajátvektorait, az új kanonikus molekulapályákat, nem tapasztaltunk nagy különbséget az eredeti kanonikus molekulapályákhoz képest. A pályák változása helyett inkább a pályae energiákban találtunk nagyobb eltérést. Néhány esetben a pályák atomokra húzódását figyeltük meg, ilyenkor az optimalizálás eredményeként kapott molekulapályák némileg lokalizálódnak. Például a vízmolekula esetében minimális bázisban a minimalizálás eredményeként az egyik betöltött pálya ily módon lokalizált jelleget ölt. A 2.20 ábrán látjuk a vízmolekula betöltött kanonikus molekulapályáit, a 2.21 ábrán pedig a Boys-lokalizált betöltött molekulapályákat. A Davidson-optimalizálás után kapott betöltött molekulapályákat a 2.22 ábra mutatja. A kanonikus molekulapályákhoz képest számottevő különbséget csak az első molekulapálya esetén figyelhetünk meg, a molekulapálya



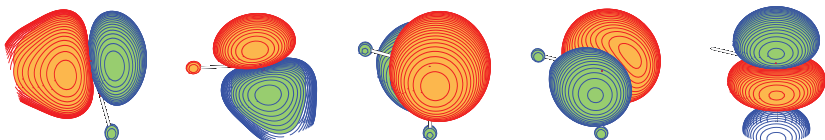
2.18. ábra. A perturbációs sor konvergenciája és a görbe végének nagyítása He – H₂-molekula, STO-6G bázis esetén. A szaggatott vonal a Møller-Plesset partíció mellett, a folytonos vonal az optimált Davidson-partíció mellett számított teljes energiákat mutatja a perturbáció különböző rendjeiben atomi egységben. A pontozott vízszintes vonal a FCI energiát jelöli.



2.19. ábra. A perturbációs sor konvergenciája és a görbe végének nagyítása He – H₂-molekula, 6-31G bázis esetén. A szaggatott vonal a Møller-Plesset partíció mellett, a folytonos vonal az optimált Davidson-partíció mellett számított teljes energiákat mutatja a perturbáció különböző rendjeiben atomi egységben. A pontozott vízszintes vonal a FCI energiát jelöli.



2.20. ábra. A vízmolekula betöltött kanonikus molekulapályái



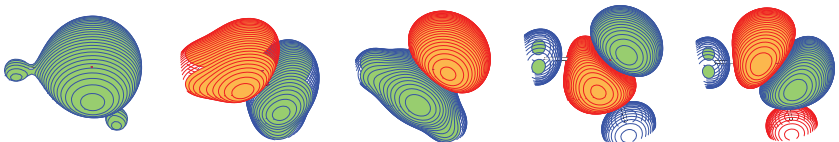
2.21. ábra. A vízmolekula betöltött lokalizált molekulapályái

az oxigénatomra húzódik.

2.3.4. Összehasonlítás más módszerekkel

A most bemutatott eljárás során mind a kanonikus molekulapályákhoz tartozó pályae energiákat, mind magukat a kanonikus molekulapályákat optimáljuk. Az eddigi teszt számolások során kapott eredményeket összehasonlítva a csak a pályae energiákat optimaló eljárás eredményeivel, nem kaptunk szignifikánsan jobb optimalt másodrendű energiákat, ami összhangban van az a tapasztalattal, hogy az optimalás nem okozott jelentős változást a kanonikus molekulapályákban.

Lokalizált molekulapályák bázisán mind a Kapuy-partíció, mind a megfelelő transzformáció eredményeként kapott, nem optimalt Davidson-partíció nulladrendű Hamilton-operátora diagonális. Ez azt jelenti, hogy a két nulladrendű Hamilton-operátor sajátvektorai megegyeznek. A két partíció közt a különbséget az eltérő nulladrendű sajátértékek jelentik. A Kapuy-partíció esetén a másodrendnél magasabb korrekcióknál a szokásos Möller-Plesset képleteken



2.22. ábra. A vízmolekula betöltött optimalt molekulapályái

Rendszer	HF	MP2	OPT-MP2	Kapuy-PT2	FCI
H ₂ /STO-6G	-1.125372	-1.13854	-1.14594	-1.13854	-1.14594
H ₂ /6-311G	-1.12799	-1.14588	-1.15328	-1.14501	-1.15347
H ₂ / 6-311G**	-1.13248	-1.16027	-1.16797	-1.15208	-1.16659
He – H ₂ /STO-6G	-3.77966	-3.79400	-3.80258	-3.79392	-3.80263
He – H ₂ /3-21G	-3.78999	-3.82031	-3.83037	-3.82012	-3.83224
H ₂ O/STO-6G	-75.67884	-75.71484	-75.72513	-75.70548	-75.72913

2.4. táblázat. A Kapuy-partíció és az optimált Davidson-partíció összehasonlítása

túl új tagok is megjelennek, de a másodrendű energiákat könnyen összehasonlíthatjuk ezek hiányában is. A kapott eredményeket a 2.4 táblázatban gyűjtöttük össze. A számításokat úgy végeztem, hogy az optimált Davidson-partíciót szolgáltató A mátrixszal történő transzformáció után kapott új kanonikus molekulapályák bázisán számolt eredeti, újrapartíció nélküli egy- és kételektron-integrálokat tároltam, majd Kapuy-partíció esetén ezek ismeretében felépítettem a Fock-mátrixot, és annak diagonális elemeit használtam a másodrendű energia számolásához. Számításaink során minden esetben a Kapuy-partícióhoz tartozó másodrendű energia sokkal távolabb volt a FCI energiától, mint a megfelelő Davidson-partíció másodrendű energiája.

A módszer számításigénye az elsőrendű hullámfüggvény reziduálisát leíró explicit képlet alapján $O(N^6)$ -nak adódik. Ez a hatványfüggés megegyezik például az MP3 módszer számításigényével, eltekintve attól, hogy esetünkben az optimálás miatt az együttható jóval magasabb lesz.

A bemutatott numerikus értékek alapján azt látjuk, hogy ez a fajta optimalizálás kis rendszerekre jó eredményeket ad, nagyobb rendszerekre azonban az eljárás pontossága a számításigényét figyelembe véve nem kielégítő.

3. fejezet

Sűrűségmátrixok

Egy N -elektronos rendszer hullámfüggvénye a spinkoordinátákat is figyelembe véve $4N$ változót tartalmaz. Egy ilyen sokváltozós függvény fizikai interpretációja rendkívül bonyolult. A fizikai mennyiségek várható értékének számolásához azonban elegendő a hullámfüggvény helyett a jóval kevesebb változót tartalmazó redukált sűrűségmátrixok [25, 26] ismerete.

A sűrűségmátrixok fogalma a statisztikus termodinamika területéről származik. A kvantumkémiai N -elektron problémára Dirac [27] alkalmazta először 1929-ben. A redukált sűrűségmátrixok fogalmát 1940-ben Husimi [28] vezette be. Alkalmazási területének egy részét az elektronsűrűségen alapuló sűrűségfukcionál elmélet mellett az utóbbi évtizedben egyre gyorsabban fejlődő lineárisan skálázódó módszerek [29, 30] adják.

Az N -elektronos normált Ψ hullámfüggvényhez tartozó $\gamma^{(N)}$ N -elektronos sűrűségmátrix a következő alakban írható:

$$\gamma^{(N)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N | \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) = \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) . \quad (3.1)$$

A képletben szereplő $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ koordináta a kombinált térbeli és spin koordinátákat jelenti.

A $\gamma^{(i)}$ i -edrendű redukált sűrűségmátrixot a Ψ hullámfüggvény alapján a következőképpen definiáljuk:

$$\gamma^{(i)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i | \mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_i) = \binom{N}{i} \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_i, \mathbf{x}_{i+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{i+1} \dots d\mathbf{x}_N . \quad (3.2)$$

A redukált sűrűségmátrixok segítségével bármely fizikai mennyiség várható értéke számolható: egy N -test operátor várható értékének meghatározásához az N -edrendű redukált sűrűségmátrix ismerete szükséges. A nemrelativisztikus kvantumkémiaiában a molekulákat alkotó elektronok és atommagok közti kölcsönhatást a Coulomb-kölcsönhatással írjuk le. A Coulomb-kölcsönhatás kététest-jellegéből adódóan az energia várható értékének meghatározásához elegendő a másodrendű redukált sűrűségmátrix ismerete.

A redukált sűrűségmátrixok alkalmazásának fő korlátját az szabja, hogy általában nem ismertek az ún. N -reprezentabilitási feltételek. Ezen kritériumok hiányában nem tudjuk megmondani, hogy mely redukált sűrűségmátrixhoz tartozik valódi fizikai rendszer, vagyis mely redukált sűrűségmátrix származtatható fizikailag értelmes N -elektronos hullámfüggvényből. Ez többek között akadálya annak, hogy variációs elv alapján keressük az alapállapotú sűrűségmátrixot, hiszen nem tudjuk rögzíteni a fizikailag értelmes sűrűségmátrixok terét. A szükséges és elégséges N -reprezentabilitási feltételek egyedül az elsőrendű sűrűségmátrixok esetében ismertek. Colemann [31] bizonyította be 1963-ban, hogy az elsőrendű P sűrűségmátrix N -reprezentabilitásának szükséges és elégséges feltételei, hogy P önadjungált legyen, spurja az elektronszámot adja, és sajátértékei a $[0, 1]$ intervallumba essenek. Ezek a szükséges és elégséges feltételek biztosítják, hogy az ezeket kielégítő próba-sűrűségmátrix levezethető egy normált, Pauli-elvet kielégítő N -elektronos hullámfüggvényből.

Független-elektron modellek esetén (szemiempirikus tight-binding modell, Hückel-modell, illetve az effektív egyelektron-modellek, mint a Kohn-Sham modell és a Hartree-Fock modell) a molekula elektronszerkezetét leíró effektív Hamilton-operátor egyelektron-operátor jellege miatt a rendszer jellemzéséhez elegendő az elsőrendű sűrűségmátrix ismerete. A továbbiakban erre az esetre szorítkozunk.

3.1. Független-elektron modellek

A független-elektron modellek keretein belül az elsőrendű ρ sűrűségmátrix a

$$\rho(\mathbf{x}|\mathbf{x}') = \sum_r p_r \psi_r(\mathbf{x}) \psi_r^*(\mathbf{x}') \quad (3.3)$$

alakban írható, ahol p_r a ψ_r pályához tartozó betöltési szám, a ψ_r egyelektron-függvények pedig a rendszert leíró \hat{h} effektív egyelektron-operátor sajátvektorai, vagyis

$$\hat{h}\psi_r = \varepsilon_r \psi_r. \quad (3.4)$$

Független-elektron modell esetén az elsőrendű sűrűségmátrix N -reprezentabilitásának egyik feltétele, hogy $\rho(\mathbf{x}|\mathbf{x}')$ idempotens legyen, azaz

$$\rho\rho = \rho \quad (3.5)$$

teljesüljön, ami ekvivalens azzal, hogy a (3.3) egyenletben szereplő p_r betöltési szám független-elektron modell esetén csak 0 vagy 1 lehet. Ez azt jelenti, hogy az elsőrendű sűrűségmátrix projektor, méghozzá a betöltött altér projektora.

Az egzakt egyelektronos sűrűségmátrix nemkorrelált esetben kapcsolatba hozható az $\eta(x)$ Heaviside- vagy lépcsőfüggvénnyel:

$$\eta(x) = \begin{cases} 1, & \text{ha } x > 0, \\ 0, & \text{ha } x \leq 0. \end{cases} \quad (3.6)$$

A Heaviside-függvény segítségével az elsőrendű ρ sűrűségmátrix független-elektron modell esetén az alábbi formában írható:

$$\rho = \eta (\mu I - \hat{h}) , \quad (3.7)$$

ahol μ a kémiai potenciál vagy Fermi-szint, I az egységoperátor, \hat{h} az effektív egyelektronos Hamilton-operátor. A fenti egyenlettel definiált ρ kommutál a \hat{h} Hamilton-operátorral, vagyis sajátvektoraik megegyeznek, sajátértékei pedig a betöltött, azaz Fermi-nívó alatti sajátértékhez tartozó pályák esetén 1, míg virtuális pályák esetén -1 , azaz ρ valóban a rendszer alapállapotát leíró sűrűségmátrix.

Az elektronok közti kölcsönhatások teljes elhanyagolása esetén a teljes elektronikus energiát az

$$E = \text{Sp} (\rho \hat{h}) \quad (3.8)$$

képlet alapján számolhatjuk.

A gyakorlatban nem a (3.3) egyenlet által definiált egzakt $\rho(\mathbf{x}|\mathbf{x}')$ sűrűségmátrixszal dolgozunk, hanem bevezetünk egy egyelektron-függvényekből álló bázist, amelyen a ψ_r függvényeket sorbafejtjük. Ezzel a közelítéssel a problémát az egyrészecskés Hilbert-tér egy véges dimenziós alterére vetítjük. A $\{\chi_\mu(\mathbf{x})\}$ függvényekből álló véges bázison sorbafejtve a ψ_r egyelektron-pályákat:

$$\psi_r(\mathbf{x}) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{x}) c_{\mu r} , \quad (3.9)$$

az elsőrendű sűrűségmátrixra a következő kifejezést kapjuk:

$$\rho(\mathbf{x}|\mathbf{x}') = \sum_r \sum_{\mu\nu} p_r \chi_{\mu}(\mathbf{x}) \chi_{\nu}(\mathbf{x}') c_{\mu r} c_{\nu r}^* , \quad (3.10)$$

ahol $P_{\mu\nu} = \sum_r p_r c_{\mu r} c_{\nu r}^* = \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i} c_{\nu i}^*$ az elsőrendű sűrűségmátrix $\{\chi_{\mu}(\mathbf{x})\}$ bázison reprezentált alakja.

A molekuláris rendszerek lokális jellege a $\rho(\mathbf{x}|\mathbf{x}')$ elsőrendű sűrűségmátrix esetén úgy jelenik meg, hogy a $\rho(\mathbf{x}|\mathbf{x}')$ mátrixelemek nullához tartanak, ahogy az $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ távolság a végtelenbe tart. A jelenség fizikai magyarázatát Kohn adta 1996-ban [32, 33, 34]. A Kohn által *rövidlátásnak* (nearsightedness) nevezett fizikai elv mögött a rendszert alkotó sok részecske

hullámfüggvényének destruktív interferenciája áll. Ezzel analóg módon a diszkrét reprezentációt jelentő P sűrűségmátrix esetében a μ -edik és ν -edik lokalizált bázisfüggvény közti $P_{\mu\nu}$ mátrixelemek nullához tartanak a bázisfüggvények közti $R_{\mu\nu}$ távolság növelésével. Fémek vezetők esetén a lecsengés $R_{\mu\nu}^{-d}$ függvény szerint történik, ahol d a dimenzió, míg szigetelők és félvezetők esetén $\exp(-\sqrt{E_{gap}}R_{\mu\nu})$ függvénnyel jellemezhető, ahol E_{gap} a HOMO-LUMO energiakülönbség, vagyis a legmagasabb energiájú betöltött és a legalacsonyabb energiájú virtuális molekulapálya energiája közti különbség. Ez a jelenség lehetőséget teremt alacsonyabb számításigényű közelítő eljárások fejlesztésére, hiszen egy rögzített, a közelítés pontosságát és ezzel párhuzamosan az eljárás számításigényét is befolyásoló R korlátnál távolabbi bázisfüggvények közti mátrixelemeket jó közelítéssel elhanyagolhatjuk. Amennyiben a valós fizikai rendszerekben az R kritikus távolság nem nő a rendszer méretével, akkor a sűrűségmátrix nemnulla elemeinek száma a rendszert alkotó atomok számában négyzetes helyett csupán lineáris függést mutat [35].

Egy S átfedési mátrixszal jellemezhető nemortogonális $\{\chi_\mu(\mathbf{x})\}$ diszkrét bázison reprezentált P sűrűségmátrixról a $\rho(\mathbf{x}|\mathbf{x}')$ sűrűségmátrix tulajdonságai alapján a következőket mondhatjuk.

Az elsőrendű ρ sűrűségmátrix idempotenciája a diszkrét bázison reprezentált P sűrűségmátrixra a

$$(PS)^2 = PS \quad (3.11)$$

egyenlet teljesülését jelenti.

Definiáljuk a Q lyuksűrűségmátrixot:

$$PS + QS = 1 \quad (3.12)$$

Ekkor a $PSQS$ szorzatról behelyettesítéssel könnyen belátható, hogy

$$PSQS = 0 \quad (3.13)$$

teljesül.

Abban az esetben, ha a $\{\chi_\mu(\mathbf{x})\}$ bázisvektorok ortonormált rendszert alkotnak, azaz átfedésük $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$, a fenti egyenletek egyszerűbb alakot öltenek. Általában ortonormált bázist tételezünk fel a szoros kötésű (tight-binding) eljárások során, ab initio eljárásokban azonban nem kerülhetjük el az átfedő bázis alkalmazását.

Ortonormált bázison

A sűrűségmátrix idempotenciája ortonormált bázison reprezentált P sűrűségmátrixra a

$$P^2 = P \quad (3.14)$$

egyenlet teljesülését jelenti.

Ebből a P sűrűségmátrix és a $Q = 1 - P$ lyuksűrűségmátrix szorzatára a $PQ = 0$ összefüggés következik.

A $\hat{h}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$ sajátértékprobléma megoldása ortonormált bázis esetében ekvivalens a

$$[h, P] = 0 \quad (3.15)$$

egyenlettel, azaz h és P kommutálnak.

A (3.15) egyenletet jobbról illetve balról P -vel szorozva, majd P idempotenciáját kihasználva jutunk a

$$QhP = 0 \text{ és } PhQ = 0 \quad (3.16)$$

összefüggésre. Ez azt jelenti, hogy h mátrixának a betöltött és virtuális blokk közti elemei nullák, ami nem más, mint a lokális alakban felírt Brillouin-tétel.

3.2. Purifikáció

Purifikációnak nevezzük azokat az eljárásokat, amelyek egy közel idempotens mátrix idempotenciáját javítják.

A purifikációs eljárások közül a legismertebb a McWeeny által 1960-ban javasolt iteratív képlet [26]. A McWeeny-purifikáció egy közel idempotens, hermitikus ρ mátrixból a

$$\rho' = 3\rho^2 - 2\rho^3 \quad (3.17)$$

képlettel jut egy idempotensebb ρ' hermitikus mátrixhoz. A konvergencia esetén kapott mátrix egzaktul idempotens. Az eljárás során a sűrűségmátrix sajátvektorai nem változnak meg, a spektrális felbontásban szereplő sajátértékek pedig az

$$f(x) = 3x^2 - 2x^3$$

képlet szerint módosulnak. A képletnek $x = 0$, $x = 0.5$ és $x = 1$ fixpontja, azaz $f(0) = 0$ és $f(1) = 1$ fennáll, ami biztosítja, hogy idempotens mátrix idempotenciáját megőrzi az eljárás. Közel idempotens mátrix esetén, azaz amennyiben $x = 1 + \varepsilon$ vagy $x = \varepsilon$, $|\varepsilon| \ll 1$ teljesül, az iteráció következő lépésében nyert mátrix megfelelő sajátértékei az $f(1 + \varepsilon) = 1 - 3\varepsilon^2 - 2\varepsilon^3 = 1 - O(\varepsilon^2)$, illetve az $f(\varepsilon) = O(\varepsilon^2)$ egyenleteknek megfelelően közelednek a kívánt sajátértékhez, azaz az eljárás kvadratikusan konvergál. A McWeeny-purifikáció akkor javítja a kiindulási mátrix idempotenciáját, ha a mátrix sajátértékei a $(-0.5, 1.5)$ intervallumba esnek (valójában ennél egy kicsit szélesebb intervallumban). McWeeny purifikációs eljárása ekvivalens az $\Omega = \text{Sp}(\rho^2 - \rho)^2$ funkcionál minimalizálásával.

Hierse és Stechel egy hasonló képletet használtak [36]:

$$\rho' = 2\rho - \rho^2, \quad (3.18)$$

azonban ennek a képletnek csak $x = 1$ -ben van stabil, míg $x = 0$ esetén instabil fixpontja.

Az utóbbi években az irodalomban számos új purifikációs eljárást publikáltak.

Palser és Manolopoulos 1998-ban McWeeny purifikációs eljárása alapján kidolgozott egy bonyolultabb purifikációs sémát [37], amely a McWeeny eljárásban $x = 0.5$ esetén fennálló fixpont helyett egy 0 és 1 között szabadon mozgó fixpontot eredményez. Az eljárásban ily módon megjelenő plusz szabadsági fokot használják fel arra, hogy az eljárás során a sűrűségmátrix végig kielégítse a $\text{Sp } \rho = N_e$ egyenletet, azaz rögzítsék a részecskeszámot. Erre a tulajdonságra utal a kanonikus purifikáció elnevezés.

Kryachko 2000-ben McWeeny purifikációs képletét általánosította, gyorsabban konvergáló, magasabb rendű polinomokon alapuló iteratív képleteket vezetett le [38], amelyek Hierse és Stechel képletéhez hasonlóan csak $x = 1$ esetén rendelkeznek stabil fixponttal.

Holas 2001-ben Kryachko eredményeit pontosítva és általánosítva adott meg olyan gyorsabban konvergáló purifikációs képleteket, amelyeknek mind az $x = 0$, mind az $x = 1$ stabil fixpontjuk [39].

Niklasson 2003-ban a hőmérsékletfüggő elsőrendű sűrűségmátrix meghatározására dolgozott ki egy implicit purifikációs módszert [40]. A sűrűségmátrixot a Fermi-Dirac operátor Hamilton-mátrix szerinti sorfejtéseként állítja elő.

Mazziotti az elsőrendű sűrűségmátrixra alkalmazott purifikáció fogalmát magasabb rendű redukált sűrűségmátrixokra is általánosította [41, 42]. A tágabb értelemben vett purifikáció alatt az eddig ismert szükséges N -reprezentábilis feltételek iteratív úton való kielégítését érti.

3.3. Az egyelektronos sűrűségmátrix meghatározása

Az egyelektronos sűrűségmátrixot a kvantumkémia hagyományosan a

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (3.19)$$

képlet szerint az effektív egyelektronos Hamilton-mátrix sajátvektoraiból számolja. Ehhez a Fock-mátrix diagonalizálására van szükség. A direkt diagonalizálás számításgénye a mátrix méretének, vagyis a bázisfüggvények számának harmadik, míg memóriaigénye a második hatványával nő. Ez a hatványfüggés a jelenlegi számítástechnikai kapacitások mellett egy néhány tízezer méretű mátrix diagonalizálását teszi lehetővé, s így nagymértékben korlátozza a számolható molekulák méretét. A direkt diagonalizálás mellett a kvantumkémia más területein elterjedten alkalmaznak iteratív diagonalizációs módszereket, mint például a Láncczos-algoritmus.

Ennek az eljárásnak a számításigénye $O(Nk^2)$, ahol N a bázisfüggvények száma, k pedig a meghatározni kívánt sajátfüggvények és sajátértékek száma. Ez a módszer megoldást nyújt például a CI problémájára, ahol sokszor csak néhány alsó sajátértékre és a hozzájuk tartozó sajátfüggvényekre van szükségünk, azonban az elsőrendű sűrűségmátrix meghatározására ez sem nyújt megfelelő alternatívát, mert ugyan elegendő csak a betöltött pályákat meghatározni, azonban a molekula méretének növekedésével lineárisan nő a betöltött alter dimenziója is, vagyis végeredményképpen a Lánczos-módszer gépidőigénye is $O(N^3)$ szerint skálázódik, igaz a memóriaigénye alacsonyabb a hagyományos eljárásénál.

Az egyelektronos sűrűségmátrix meghatározására azonban léteznek alternatív eljárások is. Az utóbbi két évtizedben a kvantumkémiai kutatások egyik fő irányvonalát a lineárisan skálázódó módszerek fejlesztése jelenti. Ennek egyik módja az egyelektronos sűrűségmátrix meghatározása közvetlenül a Hamilton-mátrixból, a diagonalizálás elkerülésével. A Hamilton-mátrix és a sűrűségmátrix ritkaságát kihasználva sikerült ezekkel az eljárásokkal a molekula méretével lineárisan skálázódó számítás- és memóriaigényű módszereket fejleszteni. Az irodalomban publikált eljárások szisztematikusan és átfogó leírásáról és összehasonlításáról két kitűnő összefoglaló cikk jelent meg Goedecker [29] és Jayanthi [30] munkájaként.

A lineárisan skálázódó eljárások fejlesztése terén úttörő munka volt Yang 1991-ben megjelent publikációja [43], amelyben az *oszd meg és uralkodj* elve alapján a molekulát partíciók függvény segítségével részekre osztja, majd az elektronsűrűséget az így definiált fragmensekben külön-külön meghatározva építi fel a molekula teljes elektronsűrűségét. Az elektronsűrűség helyes normáját az alrendszer közös Fermi-szintje biztosítja. Yang *oszd meg és uralkodj* módszerét Yang és Lee [44] ültette át az elektronsűrűség helyett a sűrűségmátrixok nyelvére 1995-ben.

Daw 1993-ban a sűrűségmátrix Heaviside-függvényen alapuló (3.7) definíciójából kiindulva levezetett egy mozgásegyenletet, s ennek alapján javasolt egy lineárisan skálázódó eljárást a sűrűségmátrix közvetlenül az effektív egyelektronos Hamilton-operátorból történő meghatározására [45].

Az elsőrendű sűrűségmátrix esetén ismert szükséges és elégséges N -reprezentálhatósági kritériumok lehetővé teszik a sűrűségmátrix variációs elv alapján való meghatározását. Ezek az eljárások a sűrűségmátrix elemeit tekintik a variációs szabadsági fokoknak, s egy jól megválasztott energiafunkcionál szélsőértékét keresik olyan mellékfeltételekkel, amelyek az egyelektronos sűrűségmátrixok N -reprezentálhatósági feltételeinek teljesülését biztosítják. A legnehezebb általában az idempotencia biztosítása, amire legtöbbször McWeeny-purifikációt alkalmaznak. A lineáris skálázódás elérése érdekében kihasználják, hogy a sűrűségmátrix két lokalizált bázisfüggvény közti eleme nullához tart a két bázisfüggvény közti távolság növekedésével. A sűrűségmátrix ritkaságát egy kritikus R_c távolság bevezetésével szabályozzák, amelyen kívül a

sűrűségmátrix minden eleme nulla.

A variációs módszerek közé tartozik a Li, Nunes és Vanderbilt [46] által 1992-ben ortonormált bázis esetére javasolt eljárás, amit 1994-ben Nunes és Vanderbilt nemortogonális bázis esetére is általánosított [47]. A sűrűségmátrix megfelelő spurját az állandó részecskeszámot biztosító potenciál minimalizálásával érik el. Az idempotencia biztosítása érdekében McWeeny-purifikáció segítségével javított sűrűségmátrixot helyettesítenek a sűrűségmátrix helyére:

$$\Omega = E - \mu N_e = \text{Sp} (P(h - \mu I)) = \text{Sp} ((3P^2 - 2P^3)(h - \mu I)) . \quad (3.20)$$

Az így kapott funkcionált minimalizálják P nemnulla elemeinek függvényében úgy, hogy bevezetnek egy kritikus R_c távolságot, amelyen kívül elhanyagolják a sűrűségmátrix elemeit. A minimalizálást konjugált gradiens módszerrel végzik, ami nem teszi szükségessé a második deriváltakat tartalmazó Hesse-mátrix előállítását.

Scuseria és munkatársai [48, 49, 50] a sűrűségmátrix spurjára vonatkozó kritériumot mellékfeltételként, Lagrange-multiplikátorok módszerével veszik figyelembe:

$$\Omega = \text{Sp} ((3P^2 - 2P^3)h) + \mu(\text{Sp} (P) - N_e) . \quad (3.21)$$

A minimalizálandó energiakifejezésbe Li és munkatársaihoz hasonlóan McWeeny purifikációs képletét illesztik a kapott sűrűségmátrix idempotenciájának korrigálására.

1999-ben Challacombe [51] módosította Li, Nunes és Vanderbilt sűrűségmátrix minimalizáló eljárását, s ortonormált és nemortonormált bázis esetén egyaránt hatékonyabb módszerhez jutott.

Kohn 1995-ben javasolt egy, az atomok számával lineárisan skálázódó variációs módszert a sűrűségmátrix direkt meghatározására. Az eljárás eredményéül kapott sűrűségmátrix szükséges idempotenciáját a McWeeny-purifikáció helyett az idempotencia sérülésére kirótt büntetőfüggvény segítségével biztosítja [33].

Goedecker és Colombo az effektív egyelektronos Hamilton-operátor ismeretében a Fermi-operátor Csebisev-polinomokon való sorfejtésével határozta meg az elsőrendű sűrűségmátrixot [52].

A sűrűségmátrix direkt meghatározására régóta ismert eljárás a Green-függvény alkalmazása [53, 54]. A Hamilton-operátor ismeretében a \hat{G} Green-operátort az alábbi egyenlet definiálja

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{h})^{-1} , \quad (3.22)$$

ahol z komplex változó. Diszkrét bázison történő reprezentáció esetén az elsőrendű sűrűségmátrix és a Green-operátor mátrixa közti kapcsolatra a

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{2\pi i} \int_C G_{\mu\nu}(z) dz \quad (3.23)$$

összefüggés vezethető le, ahol az integrálás a Coulson-kontúr mentén történik. A Coulson-kontúr a komplex síkon a Hamilton-operátor betöltött sajátfüggvényeihez tartozó sajátértékeit keríti körbe. Ennél az eljárásnál a diagonalizálás helyett a Green-operátor mátrixelemeinek meghatározása és a kontúrintegrál elvégzése jelenti a nehézséget. A mátrixelemek meghatározhatóak például rekurziós módszerekkel [54], az integrálást pedig numerikusan hajthatjuk végre.

A dolgozat 4. fejezetében bemutatandó iteratív módszerhez az előjelmátrixon alapuló iteratív eljárás [55, 56] áll a legközelebb.

3.4. Előjelmátrix-technika

Beylkin és munkatársai [55] hívták fel a figyelmet az egyelektronos sűrűségmátrix és az effektív egyelektronos Hamilton-mátrix előjelmátrixa közti kapcsolatra. Az alkalmazott matematikából ismert Newton–Schultz iterációt javasolták az egyelektronos Hamilton-mátrix előjelmátrixának meghatározására. Beylkin és munkatársai munkája nyomán Németh és Scuseria publikáltak lineárisan skálázódó módszert a sűrűségmátrix számítására [56]. Beylkin és munkatársai belátták [55], hogy az előjelmátrix meghatározására általuk javasolt rekurzív képlet ekvivalens a sűrűségmátrixok meghatározására alternatív lehetőséget nyújtó Green-függvényes technikával.

Egy szám előjelfüggvénye közismert:

$$\text{sign}(x) = \begin{cases} 0, & \text{ha } x = 0, \\ 1, & \text{ha } x > 0, \\ -1, & \text{ha } x < 0. \end{cases} \quad (3.24)$$

Ehhez hasonlóan definiálhatjuk egy A mátrix előjelmátrixát is $A = \sum_r \lambda_r v_r v_r^T$ spektrális felbontása segítségével:

$$\text{sign}(A) = \sum_r \text{sign}(\lambda_r) v_r v_r^T, \quad (3.25)$$

ahol λ_r A r -edik sajátértéke, v_r pedig az r -edik sajátvektora.

Legyen F a Fock-mátrix ortonormált bázisban. Nem ortonormált bázis esetén a Fock-mátrixot transzformáljuk ortonormált bázisba. Az átfedési mátrix ritkasága esetén ez a transzformáció és az inverze elvégezhető lineárisan skálázódó módon az S átfedési mátrix Cholesky-dekompozíciójával [49]. μ a kémiai potenciál vagy Fermi-nívó, ami a legmagasabb energiájú betöltött molekulapálya pályaenergiája és a legalacsonyabb energiájú virtuális molekulapálya pályaenergiája közé esik. Definiáljuk a Fock-mátrix eltoltját, F' -t:

$$F' = F - \mu I, \quad (3.26)$$

ahol I az egységmátrix. Írjuk fel F' előjelmátrixát :

$$\text{sign}(F') = \sum_r \text{sign}(\varepsilon_r - \mu) \ c_r c_r^T, \quad (3.27)$$

ahol ε_r az F Fock-mátrix r -edik sajátértéke, c_r F r -edik sajátvektora. Mivel μ a Fermi-nívó, ezért minden betöltött r -re $\varepsilon_r - \mu < 0$, azaz $\text{sign}(\varepsilon_r - \mu) = -1$ és minden virtuális r -re $\varepsilon_r - \mu > 0$, vagyis $\text{sign}(\varepsilon_r - \mu) = 1$. Így a fenti egyenletet a következőképpen írhatjuk a szummázóindexek betöltött és virtuális indexekre való felbontásával:

$$\text{sign}(F') = - \sum_i^{occ} c_i c_i^T + \sum_a^{virt} c_a c_a^T \quad (3.28)$$

Bevezetve a $P = \sum_i^{occ} c_i c_i^T$ sűrűségmátrixot és a $Q = 1 - P = \sum_a^{virt} c_a c_a^T$ lyuksűrűségmátrixot, a

$$\text{sign}(F') = Q - P = 1 - P - P = 1 - 2P \quad (3.29)$$

egyenlet alapján kapjuk, hogy

$$P = \frac{1}{2} (1 - \text{sign}(F')) . \quad (3.30)$$

Vagyis egy-egyértelmű kapcsolat áll fenn az eltolt Fock-mátrix előjelmátrixa és az elsőrendű sűrűségmátrix között, így F' előjelmátrixát meghatározva könnyen számolhatjuk a P sűrűségmátrixot.

Az így definiált előjelmátrix szimmetrikus és unitér, tehát a négyzete az egységmátrix. Az előjelmátrix meghatározható Newton–Schultz [57] iterációval (NSI) [55]:

$$Z_{i+1} = Z_i + \frac{1}{2}(1 - Z_i^2)Z_i \quad (3.31)$$

az alábbi Z_0 kezdeti értékkel:

$$Z_0 = \frac{F'}{\|F'\|} . \quad (3.32)$$

A képletben i az iteráció lépésszáma, $\|F'\|$ az F' mátrix normája. Az iteratív eljárás konvergenciája után kapott Z_∞ a keresett $\text{sign}(F')$ előjelmátrix.

Ahhoz, hogy az eredményül kapott sűrűségmátrix N -reprezentábilis legyen, idempotensnek és hermitikusnak kell lennie, valamint $\text{Sp } P = N$ kell, hogy teljesüljön. $\text{sign}(F')$ definíció szerint hermitikus. A (3.30) egyenlet alapján könnyen belátható, hogy P idempotenciája ekvivalens a $(\text{sign}(F'))^2 = 1$ egyenlettel, ami az eljárás konvergenciája esetén teljesül. A sűrűségmátrix korrekt spurja a μ Fermi-szint helyes megválasztásán múlik. Tehát ahhoz, hogy az eljárással meghatározott sűrűségmátrix N -reprezentábilis legyen, biztosítani kell a Fermi-nívó helyes megválasztását. Erre tett két javaslatot Németh és Scuseria [56].

4. fejezet

Idempotenciát megőrző iteratív eljárás az elsőrendű sűrűségmátrixra

A dolgozatban egy új iteratív eljárást mutatunk be a nem-kölcsönható rendszerek elsőrendű sűrűségmátrixának meghatározására [58]. A módszer nem igényli a kémiai potenciál ismeretét, és nincsen szükség purifikációs eljárás alkalmazására sem a sűrűségmátrix idempotenciájának biztosításához. Az iterációs képlet legfontosabb tulajdonsága, hogy megőrzi a kezdeti sűrűségmátrix idempotenciáját és spurját, vagyis az elektronszámot. A kezdeti hermitikus sűrűségmátrix hermiticitása sérülhet, de amennyiben az iteráció az egzakt sűrűségmátrixhoz konvergált, a hermiticitás is helyre áll. Így az eredményül kapott sűrűségmátrix kielégíti az elsőrendű sűrűségmátrixok N -reprezentálhatóságára vonatkozó szükséges és elégséges feltételeket. Az eljárás fémes rendszerek vizsgálatára is alkalmazható. A konvergencia elérése előtt kapott sűrűségmátrixok fizikailag értelmes közelítést adják az egzaktoknak, hiszen az enyhe hermiticitás sérüléstől eltekintve N -reprezentálhatók. Amennyiben az elsőrendű sűrűségmátrix elegendően ritka, az eljárás nagy rendszerekre lineárisan skálázódik. A módszer valódi (szoros kötésű (tight-binding), Hückel-modell) illetve effektív nem-kölcsönható (Hartree-Fock, Kohn-Sham) modellek esetén egyaránt alkalmazható.

4.1. Az egylépéses iterációs képlet

Ortonormált bázisban, független-elektron modell esetén a h effektív egyelektronos Hamilton-mátrix és a P elsőrendű sűrűségmátrix kommutativitásából levezetett (3.16) egyenletből:

$$QhP = 0$$

közvetlenül adódik az alábbi iteratív formula:

$$P' = P + \eta (QhP) \quad , \quad (4.1)$$

ahol η egy tetszőlegesen választható, csupán az iteráció menetét befolyásoló paraméter, P a kiindulási sűrűségmátrix, P' az új sűrűségmátrix.

Könnyen belátható, hogy az (4.1) iteráció során tetszőleges η paraméter esetén megőrződik a sűrűségmátrix idempotenciája és spurja. Induljunk ki az idempotens P sűrűségmátrixból. A (4.1) képletbe való behelyettesítéssel ellenőrizhetjük, hogy az iteráció következő lépésében nyert P' sűrűségmátrix valóban idempotens:

$$(P')^2 = P^2 + \eta PQhP + \eta QhPP + \eta^2 QhPQhP = P + \eta QhP = P' , \quad (4.2)$$

felhasználva, hogy $P^2 = P$ és $PQ = 0$.

Ugyancsak egy egyszerű behelyettesítéssel meggyőződhetünk róla, hogy az (4.1) iteráció a sűrűségmátrix spurját is megőrzi:

$$\text{Sp } P' = \text{Sp } P + \eta \text{Sp } (QhP) = \text{Sp } P , \quad (4.3)$$

hiszen $\text{Sp } (QhP) = \text{Sp } (PQh) = 0$.

Az N -reprezentálhatáshoz szükséges harmadik feltétel, hogy a sűrűségmátrix hermitikus legyen. Belátható, hogy az (4.1) egyenlet alapján történő iteratív eljárás jelenlegi formájában nem konvergálhat az egzakt sűrűségmátrixhoz, mert a kiindulási sűrűségmátrix hermiticitását elrontja. Egy közelítő, idempotens és hermitikus P_0 sűrűségmátrixból indulva az iteráció minden lépésében balról egy új Q_0 , jobbról egy új P_0 kerül az addigi iterációs lépések sűrűségmátrixra való hatását leíró h_{eff} effektív Hamilton-mátrix mellé:

$$P = P_0 + Q_0 h_{\text{eff}} P_0 . \quad (4.4)$$

Az (4.4) egyenletet balról P_0 -lal szorozva a

$$P_0 P = P_0 \quad (4.5)$$

egyenlethez, míg jobbról P_0 -lal szorozva a

$$P P_0 = P \quad (4.6)$$

összefüggéshez jutunk. Az (4.6) egyenlet adjungáltját véve, majd P és P_0 hermiticitását kihasználva a

$$P_0 P = P \quad (4.7)$$

egyenletet kapjuk, ami az (4.5) egyenlettel együtt a $P = P_0$ azonosság teljesülését jelenti. Az ellentmondás abból származik, hogy a feltételezésünkkel ellentétben a P sűrűségmátrix az (4.1) iteráció során nem hermitikus.

Mazziotti a hermiticitás sérülésének javítására QhP nem-hermitikus részének elhagyását javasolta [59]. Ez a megoldás azonban az idempotencia sérülésével jár, ami purifikációs lépések beiktatását teszi szükségessé.

A hermiticitás sérülésén javíthatunk úgy is, hogy a

$$P' = P + \eta (PhQ) \quad (4.8)$$

iterációs képletet is használjuk, amely a (4.1) összefüggéshez hasonlóan megőrzi a kiindulási sűrűségmátrix idempotenciáját és spurját, az elektronszámot.

4.2. A kétlépéses iterációs képlet

Tekintsük a következő kétlépéses iterációs képletet:

$$\begin{aligned} P' &= P + \eta (QhP) \\ P'' &= P' + \eta (P'hQ') , \end{aligned} \quad (4.9)$$

ahol $Q' = 1 - P'$. A második iterációs lépésnek fixpontja van, ha $P'hQ' = 0$. A két fenti lépést összevonhatjuk egy lépésbe:

$$P'' = P + \eta QhP + \eta (P + \eta QhP) h (Q - \eta QhP). \quad (4.10)$$

Mivel az (4.9) egyenlet mindkét tagja megőrzi a spurt és az idempotenciát, ezért korrekt spurral bíró, idempotens P sűrűségmátrixból számolt P'' sűrűségmátrixra teljesül, hogy $\text{Sp } P'' = N$ és $(P'')^2 = P''$.

Konvergencia esetén mind a $QhP = 0$, mind a $PhQ = 0$ egyenlet teljesül. Összevetve a

$$(1 - P)hP = hP - PhP = 0 \quad (4.11)$$

és a

$$Ph(1 - P) = Ph - PhP = 0 \quad (4.12)$$

egyenleteket, kapjuk, hogy

$$[h, P] = 0 \quad (4.13)$$

is teljesül, tehát az iteráció eredményéül kapott P sűrűségmátrix kommutál a h effektív egyelektronos Hamilton-mátrixszal. Ebből a konvergált P mátrix hermiticitása már következik.

Perturbációs megfontolásokkal is alátámaszthatjuk, hogy a hermiticitás sérülése az (4.10) képlettel való iterálás során csökken. Bontsuk a h effektív egyelektronos Hamilton-operátort egy $h^{(0)}$ nulladrendű Hamilton-operátor és egy V perturbáló operátor összegére:

$$h = h^{(0)} + V \quad (4.14)$$

A kiindulási $P^{(0)}$ sűrűségmátrix legyen a nulladrendű $h^{(0)}$ Hamilton-operátorhoz tartozó egzakt sűrűségmátrix. Gyűjtsük össze a V -ben eltérő rendű tagokat:

$$\begin{aligned} P'' = P^{(0)} &+ \eta [Q^{(0)}VP^{(0)} + P^{(0)}VQ^{(0)}] \\ &+ \eta^2 [Q^{(0)}VP^{(0)}VQ^{(0)} - P^{(0)}VQ^{(0)}VP^{(0)}] \\ &- \eta^3 [Q^{(0)}VP^{(0)}VQ^{(0)}VP^{(0)}] . \end{aligned} \quad (4.15)$$

A kezdeti $P^{(0)}$ sűrűségmátrix hermitikus voltát feltételezve könnyen beláthatjuk, hogy az első zárójelen belül levő két tag egymás adjungáltja, a két η^2 rendű tag pedig önadjungált. Az egyetlen hermiticitást sértő tag az utolsó tag, ami η -ban harmadrendű, azaz várhatóan kicsi. A következő iterációs lépésekben a hermiticitást sértő tag egyre magasabb rendek felé görög, ami jelzi, hogy a nem-hermitikus tagok az iteráció alatt kiküszöbölődnek.

A gyakorlatban legtöbbször spinpályák helyett térbeli pályák bázisán dolgozunk. Ekkor ortonormált bázis esetén a P sűrűségmátrix idempotenciája $P^2 = 2P$ teljesülését jelenti, a sűrűségmátrix és a lyuksűrűségmátrix közti összefüggésre pedig a $P + Q = 2$ egyenlet írható fel. Behelyettesítéssel könnyen ellenőrizhető, hogy az (4.1) és az (4.9) iterációs képletek alakja nem változik.

4.3. Alkalmazások

4.3.1. Az η paraméter megválasztása

Az η paraméter helyes megválasztása döntő fontosságú: egy rosszul megválasztott paraméter-érték az iteráció kaotikussá válását okozhatja [60].

Az η paraméter előjele meghatározható abból a követelményből, hogy elvárjuk, hogy az iteráció alatt az energia csökkenjen. A (4.9) dupla iterációs képlet első egyenletéből $E' = E + \eta \text{Sp}(QHPH)$, vagyis az energia változása arányos η -val. Így η megfelelő előjelével mindig elérhető, hogy az iterációs lépések során az energia csökkenjen. Ez biztosítja, hogy ha a kezdeti sűrűségmátrixot jól választjuk meg, akkor az eljárás az alapállapot felé fog konvergálni.

Általában az iteráció minden lépésében azonos, konstans η értékkel számoltunk. Ebben az esetben η abszolút értékének meghatározása úgy történt, hogy a vizsgálni kívánt nagy molekulával analóg, de elegendően kicsi tesztrendszerre szisztematikus próbálgatással meghatároztuk a leggyorsabb konvergenciát biztosító paraméterértéket. Számolásaink során a paraméterérték nagyfokú univerzalitását tapasztaltuk a rendszer méretének növelésekor, a kis rendszerre beállított érték biztonságos és hatékony konvergenciát biztosított a vizsgálandó nagy rendszerre is.

További lehetséges stratégia az optimális η paraméter beállítására, ha keressük azt az η paramétert, amelyre az $E = \text{Sp}(hP)$ energia a következő dupla iterációs lépés után minimális

lesz. Az energiának stacionárius pontja van, ha

$$\begin{aligned} \frac{\delta \text{Sp} (hP'')}{\delta \eta} &= 2 \text{Sp} (hQ_0 h P_0) + 2\eta \text{Sp} (hQ_0 h P_0 h Q_0 - h P_0 h Q_0 h P_0) + \\ &+ 3\eta^2 \text{Sp} (hQ_0 h P_0 h Q_0 h P_0) = 0 . \end{aligned} \quad (4.16)$$

Az η -ban másodrendű tagot elhagyva, majd a kapott egyenletet η -ra rendezve kapjuk, hogy

$$\eta = \frac{\text{Sp} (hQ_0 h P_0)}{\text{Sp} (hQ_0 h P_0 h Q_0 - h P_0 h Q_0 h P_0)} . \quad (4.17)$$

Munkánk során számos egyéb stratégiát is kipróbáltunk az η paraméter meghatározására, de a gyakorlatban ezek a sokszor meglehetősen számításigényes eljárások nem bizonyultak jelentősen jobbnak a konstans paraméterrel végrehajtott iterációknál. Próbálkoztunk például az iterációs lépések függvényében legmeredekebben induló energiagörbét, a legkisebb Frobenius-normával rendelkező QhP mennyiséget illetve $[h, P]$ kommutátort biztosító η paraméterrel. A dolgozatban bemutatott példák során minden esetben konstans paraméterrel történt a számolás.

4.3.2. A konvergencia javítása – extrapoláció

Csábító gondolat az (4.9) iterációs képlet extrapolálása. A legtöbb extrapolációs algoritmus azonban, köztük a kvantumkémiában széleskörben alkalmazott DIIS eljárás is, az előző iterációs lépésekben nyert mátrixok lineáris kombinációjaként határozza meg az extrapolált értéket, ami jelen esetben elrontja a sűrűségmátrix idempotenciáját. Induljunk ki két idempotens sűrűségmátrixból, P_1 -ből és P_2 -ből, amelyekre $P_1^2 = P_1$ és $P_2^2 = P_2$ teljesül. Belátható, hogy a kettő lineáris kombinációjaként előáll $P = \alpha P_1 + \beta P_2$ ($\alpha, \beta \neq 0$) nem lesz idempotens, hiszen négyzetre emelve a

$$P^2 = \alpha^2 P_1^2 + \beta^2 P_2^2 + \alpha\beta(P_1 P_2 + P_2 P_1) = \alpha^2 P_1 + \beta^2 P_2 + \alpha\beta(P_1 P_2 + P_2 P_1) \quad (4.18)$$

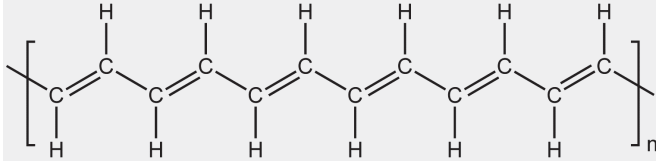
kifejezéshez jutunk. Azaz a lineáris kombináció nem őrzi meg az idempotenciát, így az ezen alvonal alapuló extrapolációs eljárásokat nem alkalmazhatjuk.

Surján Péter a DIIS algoritmus alapötletét felhasználva egy módosított, idempotenciát megőrző DIIS eljárást javasol. Induljunk ki $P_0, P_1, P_2, \dots, P_n$ idempotens sűrűségmátrixokból. Legyen

$$\bar{P}_0 = P_0 + P_0 \left(\sum_{i=1}^n \eta_i P_i Q_0 P_i \right) Q_0 , \quad (4.19)$$

ahol $Q_0 = 1 - P_0$ és $P_0^2 = P_0$. A fenti módon definiált \bar{P}_0 -t négyzetre emelve:

$$\bar{P}_0^2 = P_0^2 + 0 + 0 + P_0^2 \left(\sum_{i=1}^n \eta_i P_i Q_0 P_i \right) Q_0 = P_0 + P_0 \left(\sum_{i=1}^n \eta_i P_i Q_0 P_i \right) Q_0 = \bar{P}_0 , \quad (4.20)$$



4.1. ábra. A transz-poliacetilén szerkezete

meggyőződhetünk \bar{P}_0 idempotenciájáról.

Az eddigi munkánk során a gyakorlatban nem alkalmaztuk ezt a módosított DIIS eljárást.

Elhelyett egyszerű függvényillesztéssel végeztünk extrapolációt. Ábrázoltuk az $E = \text{Sp} (hP)$ kifejezés alapján számolt teljes elektronikus energiát az iterációs lépések függvényében, majd az így kapott görbe három egymást követő pontjára illesztettünk egy három szabad paramétert tartalmazó exponenciális függvényt:

$$E(x) = A + B \exp(-Cx) . \quad (4.21)$$

A fenti egyenletben az x változó az iterációs lépések számát jelenti. Három, egymástól egyforma távolságra eső x ponthoz tartozó $E(x)$ értékpár ismeretében ($E(x_1)$, $E(x_2)$, $E(x_3)$) könnyen meghatározhatjuk az illesztett exponenciális függvény végtelenben vett határértékét:

$$A = \frac{E(x_2)E(x_2) - E(x_3)E(x_1)}{2E(x_2) - E(x_1) - E(x_3)} . \quad (4.22)$$

4.4. Numerikus eredmények

4.4.1. Szemiempirikus Hückel-modell

A mátrixdiagonalizáció elkerülésén alapuló alacsonyán skálázódó módszerek hatékonyságának bemutatására ideális modell egy szemiempirikus szoros kötésű (tight-binding) modell. Ezeknek a módszereknek a számításigénye jóval kisebb, mint egy ab initio eljárásé, hiszen a mátrixelemek számítása valamilyen egyszerű analitikus képlet alapján történik, ezért könnyen elérhető az a rendszerméret, ahol megmutatkozhat a sajátértékprobléma megoldását elkerülő $O(N)$ eljárások rendszer méretétől való lineáris gépidőfüggése. Jelenleg ezekkel az eljárásokkal több tízezer atomból álló rendszerekre végezhetők számolások egy személyi számítógépen.

Az (4.9) dupla iterációs képlet hatékonyságának illusztrálására tekintsük a poliacetilén Hückel-modelljét. A transz-poliacetilén egy lineáris polién, szénvázát konjugált egyes és kettős kötések alkotják. Szerkezetét a 4.1 ábra mutatja.

Hückel-modell esetén a molekula π -elektron rendszerét leíró hullámfüggvény felépítésében csupán a konjugált láncot alkotó szénatomok p_z pályája vesz részt. A pályák közti átfedést elhanyagoljuk, vagyis ortonormált bázist tételezünk fel. A Hamilton-mátrixot elsőszomszéd-kölcsönhatás közelítés keretén belül építjük fel, így a rendszert leíró egyrészesekés Hamilton-operátor másodkvantált formalizmusban a

$$\hat{h} = \sum_i (t_0 + (-1)^i \delta) \sum_{\sigma} a_{i,\sigma}^{\dagger} a_{i+1,\sigma} + c.c., \quad (4.23)$$

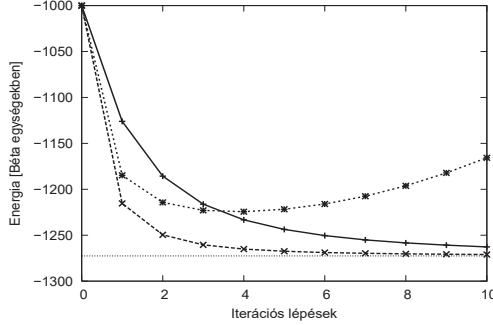
alakban írható, ahol t_0 az effektív béta (hopping) integrál, i az i -edik atom indexe, σ pedig a spin index. Ez a Hamilton-operátor $\delta = 0$ esetén fémes rendszert modellez, míg kis δ -ra félvezetőt ír le. A hagyományos eljárás szerint a Hamilton-mátrix diagonalizálása után a sajátvektorok ismeretében felépítjük a P sűrűségmátrixot, majd ebből az $E = \text{Sp}(hP)$ összefüggés segítségével számoljuk az energiát.

A sűrűségmátrixot a diagonalizálás elkerülésével, közvetlenül az (4.9) egyenleten keresztül is meghatározhatjuk. Kiindulásként N darab etilénmolekulával közelítjük a $2N$ szénatomból álló poliacetilénláncot. Ekkor a kezdő sűrűségmátrixot N darab 2×2 -es $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ mátrix direkt összegeként írhatjuk fel, ami a teljesen szeparált, szomszédos párokra lokalizált rendszer sűrűségmátrixának felel meg.

Az iteráció végrehajtásához készítettem egy programot, amely fémes és nemfémes esetben felépíti a Hückel-modellhez tartozó Hamilton-mátrixot és a kiindulási sűrűségmátrixot, majd az (4.9) egyenlet alapján a felhasználó által megadott konstans η paraméterrel elvégzi az iterációt. Az iteráció során az η paraméter értéke mindvégig állandó. A program a szükséges mátrixokat a Függelékben ismertetett ritkamátrixos formában tárolja, és az iteráció elvégzéséhez szükséges műveleteket (szorzás, összeadás) szintén ebben a formában, speciális algoritmusok segítségével hajtja végre [62].

Az η paraméter változásának hatása a konvergenciára

Az 4.2 ábrán az energiát látjuk béta egységekben az iterációs lépésszám függvényében egy $N = 1000$ atomból álló fémes lánc esetén konstans η paraméter mellett ($t_0 = -1$, $\delta = 0$). Az ábra három eltérő η paraméterrel végrehajtott iteráció eredményét mutatja. A vízszintes vonal a diagonalizálással nyert energiát jelzi, a folytonos vonal $\eta = -0.15$, a szaggatott $\eta = -0.42$, a pontozott pedig $\eta = -0.55$ esetén kapott iterációs görbéket ábrázolja. A különböző η értékek mellett végrehajtott iterációk alapján az $\eta = -0.42$ paraméterérték bizonyult a legjobbnak. Kisebb abszolút értékű η lassította az iteráció menetét, míg nagyobb divergenciához vezetett.



4.2. ábra. Az energia változása az iterációs lépésszám függvényében $N=1000$ atomból álló fémes lánc Hückel-modellje esetén béta egységekben (paraméterek: $t_0 = -1$ és $\delta = 0$). A folytonos vonal $\eta = -0.15$, a szaggatott $\eta = -0.42$, a pontozott $\eta = -0.55$ esetén kapott lefutási görbét mutatja. A vízszintes vonal a diagonalizációval kapott egzakt energia.

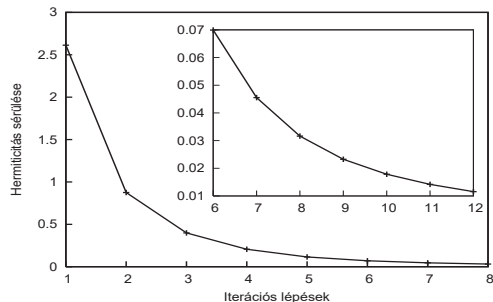
A hermiticitás-sérülés csökkenése az iteráció folyamán

Az 4.3 ábra mutatja a sűrűségmátrix hermiticitás-sérülésének mértékét az iterációs lépésszám függvényében $N = 1000$ atomból álló fémes lánc esetén $\eta = -0.42$ paraméter mellett ($t_0 = -1$, $\delta = 0$). A sűrűségmátrix hermiticitásának sérülését a $\Delta = P - P^\dagger$ különbségmátrix Frobenius-normájaként, azaz $\sqrt{\text{Sp}(\Delta\Delta^\dagger)}$ -ként definiáltuk. A sűrűségmátrix hermiticitása a várakozásoknak megfelelően az iteráció során fokozatosan helyreáll.

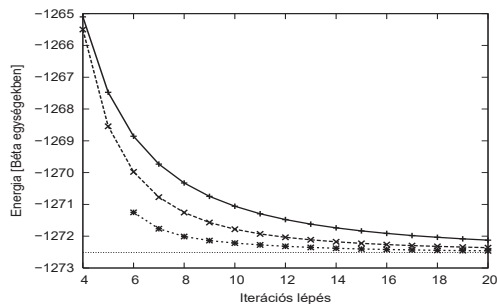
Extrapoláció: a konvergencia javítása

Az energia (4.22) egyenlet szerint történő extrapolálásának eredménye látható a 4.4 ábrán. A vizsgált rendszer egy 1000 atomból álló fémes lánc Hückel-modellje ($t_0 = -1$, $\delta = 0$ és $\eta = -0.42$ paraméterekkel). A folytonos vonal az iteráció eredményeül kapott görbét, a szaggatott vonal annak extrapolálásával kapott görbét, míg a pontozott görbe az extrapolált görbe alapján végzett második extrapoláció eredményét mutatja. Ez az extrapoláció már az eredeti görbe öt egymást követő pontja alapján történik. Az ábrán a vízszintes vonal a diagonalizálással számított energiát jelöli. Ebben az esetben körülbelül 15 iterációs lépés szükséges ahhoz, hogy dupla extrapoláció segítségével öt értékes jegyre pontosan megkapjuk az energiát a számítás során felmerülő ritka mátrixok nemnulla elemeire 10^{-7} küszöböt alkalmazva.

Ugyanezt az extrapolációt elvégeztük egy 6000 atomból álló fémes és egy 35000 atomból álló nemfémes lánc esetében is. Hagyományos módon ekkora rendszerekre a diagonalizáció nem végezhető el, hiszen már a teli mátrix memóriában való tárolása is problémát jelent



4.3. ábra. A hermiticitás sérülésének lecsengése az iteráció alatt $N = 1000$ atomból álló fémes lánc esetén ($t_0 = -1$, $\delta = 0$, $\eta = -0.42$)



4.4. ábra. Extrapoláció exponenciális görbe illesztésével $\eta = -0.42$ paraméterérték esetén 1000 atomból álló fémes lánc Hückel-modelljén béta egységekben ($t_0 = -1$, $\delta = 0$). Az eredeti iterációt folytonos vonal, az utolsó három pont alapján számolt exponenciális extrapoláció eredményét a pontozott vonal, míg a dupla extrapoláció során kapott görbét a szaggatott vonal ábrázolja. A vízszintes vonal a diagonalizálás eredményét jelöli.

$(8 * 35000^2 \text{ byte} = 9,8 \text{ GB})$. Ezek eredményét látjuk a 4.5 és a 4.6 ábrán. Az 4.5 ábra az energiát mutatja az iterációs lépések függvényében $N=6000$ atomból álló fémes lánc esetén ($t_0 = -1$, $\delta = 0$, $\eta = -0.42$). Az ábra fő része az iteráció kezdetét, míg a beillesztett kis ábra az eredeti és az extrapolációval kapott görbéket tartalmazza. A folytonos vonal az iterációval közvetlenül kapott értékeket jelöli, a szaggatott vonal a 3 pontra való exponenciális illesztésével kapott extrapolált értékeket, a pontozott vonal pedig a dupla extrapolálás eredményéül kapott görbét mutatja. Az 4.6 grafikon ugyanezt ábrázolja egy 35000 atomból álló nemfémes lánc esetén ($t_0 = -1$, $\delta = 0.1$, $\eta = -0.42$). A két ábrát összehasonlítva láthatjuk, hogy a vártan megfelelően a nemfémes eset sokkal gyorsabban konvergál, mint a fémes, az előbbi esetben dupla extrapoláció alkalmazásával már 8 lépés elegendő jó (öt értékes jegyre pontos) közelítő energia eléréséhez, míg ez utóbbinál 15 lépésre van szükség a négy értékes jegyre pontos energia meghatározására..

Az iteráció számítási igénye

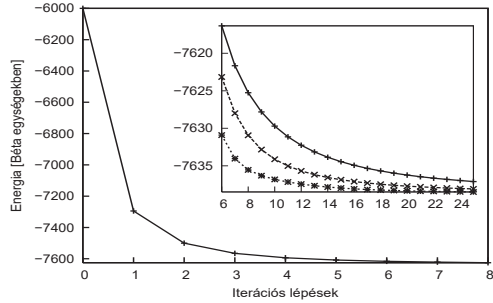
Az (4.9) egyenlet szerint végzett iteráció egy lépéséhez négy mátrixszorzás és négy összeadás végrehajtására van szükség. A szükséges mátrixok nemnulla elemeit flexibilis méretű, sorvezérelt ritkamátrixos formában tároltuk, és a fenti műveleteket is ennek megfelelő speciális algoritmusokkal végeztük el [62]. A Függelékben röviden ismertetjük a szorzás és az összeadás végrehajtására alkalmazott, irodalomból ismert algoritmusokat és a ritka mátrixok tárolására alkalmazott sorvezérelt formát. A számítást végrehajtó program saját munka.

Kellően ritka mátrixok esetén ritkamátrixos technikák alkalmazásával könnyen elérhető, hogy az eljárás számítási- és memóriaigénye egy bizonyos molekulamérettől kezdve a rendszer méretével lineárisan skálázódjon.

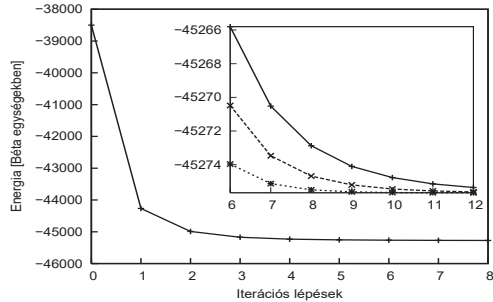
A számítási igény molekulamérettől való függését leíró lineáris kifejezésben a lineáris tag együtthatója természetesen nagymértékben függ a vizsgált rendszerben fellépő kölcsönhatásoktól, vagyis a modell Hamilton-mátrix és a sűrűségmátrix ritkaságától.

A ritka mátrix nemnulla elemeinek flexibilis, sorvezérelt formában való tárolása esetén a mátrix ritkaságát a nemnulla elemekre bevezetett küszöbvel befolyásolhatjuk: minél alacsonyabb a küszöb, annál kevésbé ritka a mátrix. Az eddigiekben vizsgált fémes és nemfémes láncok esetén a számítás során felmerülő mátrixok nemnulla elemeire 10^{-7} -es küszöböt alkalmazva a 4.7 és a 4.8 ábrák mutatják a lánc hosszának függvényében az iteráció eredményéül kapott sűrűségmátrix nemnulla elemeinek számát. Az ábrázolt mérettartományban mind a fémes, mind a nemfémes esetben lineárisan nő a sűrűségmátrix nemnulla elemeinek száma, azaz a memóriaigény a molekula méretével. Egyforma méretű nemfémes és fémes rendszert tekintve ez utóbbi körülbelül kétszerannyi memóriát igényel.

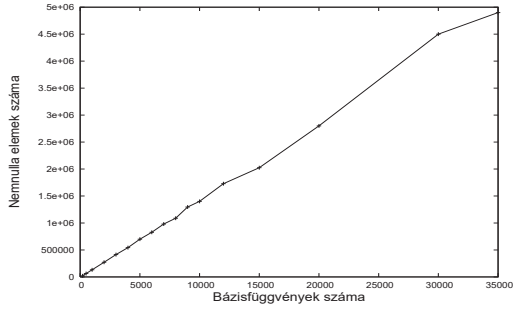
Ezzel összhangban azt tapasztaltuk, hogy az (4.9) képlet szerinti egyetlen iterációs lépés



4.5. ábra. Főábra: az energia az iterációs lépések függvényében $N = 6000$ atomból álló fémes lánc esetén béla egységekben ($t_0 = -1$, $\delta = 0$, $\eta = -0.42$). Beillesztett ábra: az eredeti iteráció eredménye (folytonos vonal), az egyszeres extrapoláció eredménye (szaggatott vonal), a kétszeres extrapoláció eredménye (pontozott vonal).



4.6. ábra. Főábra: az energia az iterációs lépések függvényében $N = 35000$ atomból álló nemfémes lánc esetén béla egységekben ($t_0 = -1$, $\delta = 0.1$, $\eta = -0.42$). Beillesztett ábra: az eredeti iteráció eredménye (folytonos vonal), az egyszeres extrapoláció eredménye (szaggatott vonal), a kétszeres extrapoláció eredménye (pontozott vonal).



4.7. ábra. A sűrűségmátrix nemnulla ($> 10^{-7}$) elemeinek száma a lánc hosszának függvényében nemfémes lánc Hückel-modellje esetén ($t_0 = -1$, $\delta = 0.1$, $\eta = -0.42$).



4.8. ábra. A sűrűségmátrix nemnulla ($> 10^{-7}$) elemeinek száma a lánc hosszának függvényében fémes lánc Hückel-modellje esetén ($t_0 = -1$, $\delta = 0$, $\eta = -0.42$).

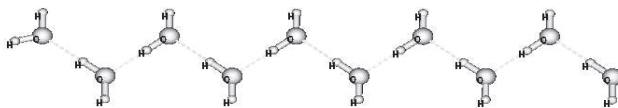
számításigénye 1.7 s CPU idő $N=6000$ atomból álló nemfémes lánc Hückel-modellje ($t = 1$, $\delta = 0.1$) esetén egy Opteron 2400 típusú személyi számítógépen, míg ugyanez 8.7 s-ot vesz igénybe a fémes esetben. Nemfémes esetben egy 40 000 atomból álló rendszerre is könnyen elvégezhető a számolás, ekkor egy iterációs lépés 38 s CPU időbe telik.

4.4.2. Ab initio modell

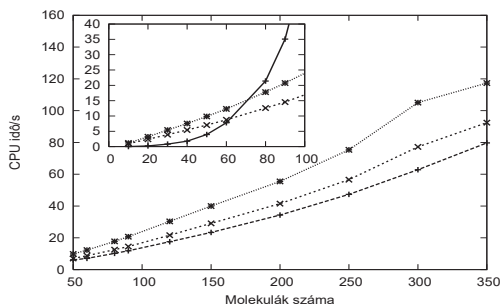
Az idempotenciát megőrző sűrűségmátrix-iterációs eljárást szemiempirikus modell mellett ab initio Hartree–Fock módszerre is implementáltam. Az eljárás része lett a MUNGAUSS programcsomag budapesti verziójának [22]. A program által használt átfedő atompályák bázisán az ortonormált bázis esetében érvényes (4.9) egyenlet nem használható. Ahelyett, hogy a szükséges képleteket az S átfedési mátrix kezelésével nemortogonális bázis esetére is levezetnénk, a MUNGAUSS programcsomag filozófiájához igazodva a nemortogonális atompályák bázisán felépített Fock-mátrixot hasonlósági transzformációval ortonormált bázisba transzformáltam. A transzformációt Cholesky-dekompozícióval végeztem. A Cholesky-dekompozíció végrehajtására létezik lineárisan skálázódó algoritmus [49], de jelenlegi munkánk során a hagyományos eljárást alkalmaztam. A Hartree–Fock probléma megoldásához szükséges kiindulási sűrűségmátrixot kiterjesztett Hückel-modellből számoljuk. Az eljárásnak ezt a lépését még hagyományos módon, diagonalizációval hajtjuk végre. Az irodalomból már ismertek lineárisan skálázódó számításigényű eljárások a Hartree–Fock számítás során a diagonalizáción kívül felmerülő egyéb feladatokra is, mint a számításhoz szükséges $[\mu\nu|\lambda\sigma]$ kételektron-integrálok számítása és a Fock-mátrix felépítése. Egyenlőre azonban ezeket a lépéseket még a hagyományos algoritmusok szerint végezzük, ezért számunkra a Hartree–Fock módszer esetén a magasabb számításigény miatt a vizsgálható rendszer mérete jóval kisebb, mint szemiempirikus modell esetében.

A vizsgált rendszer egy vízmolekulákból álló lineáris lánc, melyben a láncot összetartó hidrogénkötések hossza $r(\text{OO})=3.09$ Å, az OHO kötőszög pedig lineáris. A vízmolekulákból álló lánc geometriai szerkezetét a 4.9 ábrán láthatjuk. A vízmolekulák számát szisztematikusan növeltük, a sorozatszámolásban szereplő legnagyobb rendszer egy 350 vízmolekulából, azaz 1050 atomból álló lánc volt. A rendszer méretéből adódó magas számításigény miatt minimális bázisban dolgoztunk, a bázisfüggvények maximális száma 2450 bázisfüggvény volt.

Az 4.10 ábrán a sűrűségmátrix meghatározása során egy iterációs lépésre (azaz egy ismert Fock-mátrixból és egy kiindulási sűrűségmátrixból a 4.9 dupla iterációs képlet alapján történő új sűrűségmátrix meghatározására) jutó átlagos számításidőt (CPU időt) látjuk szisztematikusan növelt hosszúságú, vízmolekulákból álló lánc esetén. A beillesztett ábrán látható folytonos vonal kis klasztereknél a teljes rendszer Fock-mátrixának diagonalizálására fordított időt mutatja. Ebben az esetben a számításigény a rendszer méretének köbével skálázódik.

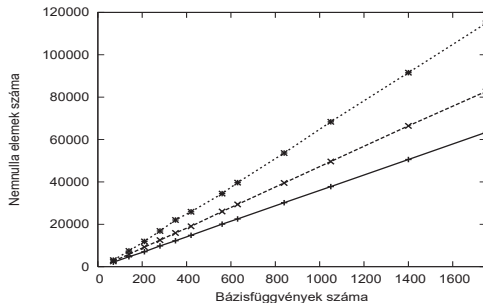


4.9. ábra. Víz molekulákból álló lineáris lánc szerkezete.



4.10. ábra. A sűrűségmátrix meghatározására fordított számítási idő a láncot alkotó vízmolekulák számának függvényében. Diagonalizálás (folytonos vonal), 10^{-5} küszöb (legalsó szaggatott vonal), 10^{-7} küszöb (középső, apróbb szaggatott vonal), 10^{-9} küszöb (legfelső, pontozott vonal).

Amennyiben a diagonalizálás helyett az (4.9) egyenlet által definiált iterációs eljárást hajtjuk végre, nagy rendszerek esetén a gépidőigény a molekula méretétől való lineáris függést mutat. A legfelső, pontozott görbe 10^{-9} küszöbvel végzett ritkamátrixos eljárás számítási igényét ábrázolja. A középső, apró szaggatott vonal 10^{-7} küszöbhez, míg az ábra fő részén szereplő legalsó, szaggatott vonal 10^{-5} küszöbhez tartozik. 350 vízmolekula esetén az eljárás során alkalmazott küszöbök nagyságától függően 80-120 másodperc szükséges a sűrűségmátrix meghatározásához. Ez az idő nem tartalmazza a Fock-mátrix ortonormált bázisba történő transzformációjához, vagyis a Cholesky-dekompozícióhoz szükséges időt, amelyre mind az explicit diagonalizálás, mind az idempotenciát megőrző iteratív eljárás esetén is szükség van. Az iterációt addig folytattuk, míg a sűrűségmátrix elemeinek legnagyobb változása 5×10^{-6} alá nem csökkent. Az iterációkat atomi egységben $\eta = -0.08$ -as paraméterrel végeztük. Az így kapott sűrűségmátrixsal számított energiák a diagonalizációval nyert energiákhoz hasonlítva 8-9 értékes jegyre, illetve 3-4 tizedesjegyre pontosak.



4.11. ábra. Az iteráció eredményeül kapott sűrűségmátrix nemnulla elemeinek száma a bázisfüggvények számának függvényében a ritka mátrixokra vonatkozó küszöb 10^{-5} -es (folytonos vonal), 10^{-7} -es (szaggatott vonal) és 10^{-9} -es (pontozott vonal) értéke esetén.

Az 4.11 ábrán az iteráció eredményeül kapott sűrűségmátrix nemnulla elemeinek számát látjuk a bázisfüggvények számának függvényében a ritkamátrixokra vonatkozó eltérő küszöbökkel végrehajtott számítások esetén. A számításigény lineáris függésével összhangban a vizsgált mérettartományban mindhárom küszöb (10^{-5} , 10^{-7} , 10^{-9}) esetén a memóriaigény rendszer méretétől való lineáris függését tapasztaltuk.

Az iteráció eredményeül kapott sűrűségmátrix segítségével számolt teljes energiát tartalmazza atomi egységben a 4.1 táblázat a ritka mátrixokra vonatkozó 10^{-5} és 10^{-7} küszöbök mellett. A táblázat utolsó oszlopa a referenciául szolgáló, diagonalizálás után számított HF energiát mutatja. A 10^{-5} küszöb esetén az HF energia négy tizedesjegyre pontos, míg a 10^{-7} -es küszöb esetén öt-hat tizedesjegyre pontos energiát kapunk.

A fenti számolásokat rövidebb hidrogénkötés-távolság ($r(\text{OO})=2.8 \text{ \AA}$) mellett is elvégeztük. Az egy vízmolekulára jutó energia 44 mH-val volt magasabb. Az előző rendszerhez hasonlóan szintén lineáris gépidőfüggést tapasztaltunk.

4.5. Összehasonlítás az előjel-mátrix iterációval

A sűrűségmátrix meghatározására az irodalomban ismertetett lineárisan skálázódó eljárások [29, 30] közül a most bemutatott idempotenciát megőrző eljáráshoz Németh és Scuseria [56] előjelmátrix-technikája áll a legközelebb.

Az idempotenciát megőrző iteráció általában lassan konvergál, körülbelül 100 lépés szükséges a megfelelő pontossághoz. A vizsgált rendszerben fellépő kvázidegeneráció nem befolyásolja számottevően az iteráció menetét, a konvergenciához szükséges iterációs lépések száma nem

	Küszöb P -re	10^{-5}	10^{-7}	
Mol. száma	Bázis mérete	Energia	Energia	Egzakt HF
10	70	-749.248598	-749.248599	-749.248600
20	140	-1498.481236	-1498.481241	-1498.481241
30	210	-2247.714063	-2247.714069	-2247.714069
40	280	-2996.946960	-2996.946966	-2996.946968
50	350	-3746.179892	-3746.179899	-3746.179901
60	420	-4495.412837	-4495.412849	-4495.412849
80	560	-5993.878754	-5993.878774	-5993.878775
90	630	-6743.111722	-6743.111745	-6743.111746
120	840	-8990.810656	-8990.810691	-8990.810692
150	1050	-11238.509643	-11238.509687	-11238.509689
200	1400	-14984.674665	-14984.674727	-14984.674757
250	1750	-18730.839628	-18730.839716	-18730.839754
300	2100	-22476.998867	-22476.998903	-22476.998948
350	2450	-26223.169183	-26223.169340	-26223.169393

4.1. táblázat. A sűrűségmátrixra vonatkozó különböző küszöbökkel végrehajtott iterációk eredményéül kapott energia és az egzakt HF energia vízmolekulákból álló lineáris lánc esetén minimális bázisban atomi egységben.

lesz jelentősen nagyobb. A kvázidegeneráció esetétől eltekintve az előjelmátrix-eljárás nagyon gyorsan konvergál, általában elegendő 15-20 lépés a megfelelő pontosságú eredményhez. Azokban az esetekben azonban, amikor a Fermi-nívó nagyon közel esik a HOMO vagy a LUMO szintjéhez, ami kvázidegenerált esetben szükségszerű, akkor az eltolt F' Fock-mátrixnak lesz egy nagyon kicsi sajátértéke, ami rögzített Fermi-szint mellett a konvergenciához szükséges iterációs lépések számának jelentős növekedésével jár.

Degenerált HOMO-LUMO esetén az idempotenciát megőrző iteráció eredménye a kiindulási sűrűségmátrixtól függ. Az előjelmátrix-technika még abban az esetben is, ha eltávolítottuk a Fermi-nívót (például azért, mert a Fermi-szint szimmetria okok miatt 0), hamis, nem idempotens sűrűségmátrixot ad. Hamis Fermi-nívó esetén vagy mindkét pályát a Fermi szint alá, vagy mindkettőt a Fermi-szint fölé teszi, vagyis ionos állapothoz konvergál.

Bár az előjel-mátrix technika általában gyorsabban konvergált, a fentiek miatt az (4.9) iterációs képlet jobban teljesített fémekre és alacsony HOMO-LUMO távolsággal bíró rendszerekre. Az idempotenciát megőrző iteráció eredményeül kapott sűrűségmátrix a kezdeti sűrűségmátrixtól függően tartozhat gerjesztett vagy ionos állapothoz is. Előjel-mátrix technika esetén mindig az alapállapotú sűrűségmátrixhoz konvergál az eljárás, mert a Fermi-szint alatti pályákat töltjük be.

Az idempotenciát megőrző iterációs eljárás közben kapott sűrűségmátrixok egyre jobb közelítést adják az egzaktnak. Ez nem teljesül az előjel-mátrix módszer esetén, mivel az iteráció közben kapott sűrűségmátrixok nem idempotensek, ezért nem adnak fizikailag értelmezhető részeredményt.

Az előjelmátrix technikát mindig előlről, meghatározott kiindulási értékkel kell indítani, míg az idempotenciát megőrző eljárás tetszőleges kezdeti pontból indulhat. Ez előnyt jelenthet azokban az esetekben, amikor például egymáshoz képest kissé torzított geometriájú molekulákra végzünk számolást (például kötésnyújtás), mert ilyenkor az idempotenciát megőrző iteráció alkalmazása esetén a közeli geometriához tartozó, már ismert sűrűségmátrixot használhatjuk kiindulási sűrűségmátrixként, s így az eljárás gyorsan konvergál.

A két módszer közti hasonlóság felveti a módszerek együttes, felváltva történő alkalmazásának lehetőségét. Geometrioptimalás során például az első néhány iterációs lépést érdemes a gyorsabban konvergáló előjelmátrix technikával számítani, majd a későbbi lépésekre, amikor a sűrűségmátrix már keveset változik, és így az előző pontban számolt sűrűségmátrix jó közelítést adja az új sűrűségmátrixnak, az immár néhány lépés alatt konvergáló idempotenciát megőrző iterációt alkalmazhatjuk. Hasonlót mondhatunk egyetlen SCF eljárás egymást követő iterációs lépéseiről is.

5. fejezet

Befagyasztott lokalizált molekulapályák elmélete

Néhány atomból álló molekulák esetén számos módszer áll rendelkezésünkre a korrelációs energia pontos meghatározására. A kis molekulák korrelációs energiájának számolására rutinszerűen alkalmazott eljárások azonban nagy molekuláris rendszerek, például szerves ligandumokat tartalmazó fémkomplexek, biológiailag érdekes molekulák, fehérjék, gyógyszer-molekulák, polimerek elméleti leírására a számítások idő- és memóriaigénye miatt nem alkalmazhatóak. Már a legegyszerűbb korrelációs eljárás, a másodrendű Møller–Plesset perturbációs elmélet (MP2) számításiidőigénye is a bázisfüggvények számának ötödik hatványával nő, a magasabb szintű módszerek gépidőigénye pedig a molekula méretének még magasabb hatványával emelkedik. Ezekre a rendszerekre a kvantumkémia klasszikus módszereinek alkalmazása a számítógépek kapacitásának folyamatos növekedése mellett is beláthatatlan feladatot jelent. Nagy előrelépés volt az atompályák (AO) bázisán számolt integrálok tárolását elkerülő direkt módszerek [63, 64, 65] fejlesztése, amelyeknek a hagyományos eljárásoknál lényegesen alacsonyabb memóriaigénye jelentősen megnövelte a számolható molekula méretét, de a számítások gépidőigényének magas hatványfüggését ezek az algoritmusok sem oldották meg.

A hagyományos eljárások számításiigényének a molekula méretétől való magas hatványfüggését a molekula egészére kiterjedő kanonikus molekulapályák alkalmazása okozza. Kis molekulák esetén a kanonikus molekulapályák használata számítástechnikai és koncepcionális előnyökkel jár a Fock-operátor diagonális volta, s ebből adódóan a levezetett képletek egyszerűsége miatt. Ezen a delokalizált bázison azonban nem tükröződik a molekulákban fellépő kölcsönhatások lokális jellege, holott éppen ez a Kohn által *rövidlátás* (nearsightedness) [32, 33] elvének nevezett jelenség ad lehetőséget nagy rendszerek esetén a számításiigény csökkentésére. A dinamikus elektronkorrelációt diszperziós kölcsönhatásként értelmezve, a kölcsönhatás erőssége R^{-6} függvény szerint cseng le a távolság függvényében, szemben a Coulomb-kölcsönhatás

R^{-2} távolságfüggésével. A korrelációs jelenségek lokális jellege azonban csak lokalizált pályák bázisán nyilvánul meg.

A legtöbb eljárás végrehajtásához szükséges számításideő, s hozzá hasonlóan a memória- és a merevlemezigény aszimptotikusan $T(N) = O(N^m)$ polinommal jellemezhető. A kifejezésben szereplő N a rendszer leírására használt bázisfüggvények száma. A számításigény csökkentését alapvetően kétféleképpen érhetjük el. Csökkenthetjük az m kitevőt vagy a bázisfüggvények N számát. A probléma megoldására kínálkozó e két elvi lehetőség mindegyikében központi szerephez jut a lokalitás elve.

Az m hatványkitevő csökkentése, ami a molekula méretének alacsonyabb hatványával skálázódó, akár lineáris számításideő- és memóriaigényű eljárások fejlesztését jelenti, a régi módszerek újragondolásával valósítható meg. Az utóbbi két évtizedben nagy előrelépés történt ezen a területen. Nagy rendszerek korrelációs energiájának számolásához lokális betöltött és virtuális pályákra van szükség, amelyek bázisán az elektronikus gerjesztések lokális jellege kihasználható. Lokalizált pályák bázisán az elektronkorreláció lokalitását a kételektron-integrálok pályák közti távolsággal való gyors lecsengése tükrözi. A lokális jellegű pályák alkalmazása lehetővé teszi az egymástól távoli pályák közti korrelációs kölcsönhatás elhanyagolását. Erre az elvre alapozva számos lokális korrelációs módszert fejlesztettek ki az utóbbi évtizedekben, közülük több esetben a molekula méretével való lineáris skálázódást értek el.

1986-ban Pulay és Saebo a kanonikus Møller–Plesset perturbációs számítással ekvivalens, pályainvariáns másod- és harmadrendű [11], majd 1987-ben negyedrendű MP képletet [12] vezetett le. A betöltött lokalizált molekulapályákat a betöltött kanonikus molekulapályák unitér transzformációjával állítják elő, míg virtuális pályaként a betöltött altérre ortogonalizált atompályák nem ortogonális, lineárisan összefüggő pályakészletét használják. Minden betöltött molekulapályapárhoz definiálnak egy korrelációs teret, amelyet azok a virtuális pályák alkotnak, amelyek a párt alkotó betöltött molekulapályák valamelyikéhez közel vannak, azaz az egymástól távoli pályák közti gerjesztéseket elhanyagolják. Elhanyagolják vagy alacsonyabb szinten kezelik az egymástól távoli elektronszempárokat korrelációját is. A nemdiagonális nulladrendű Hamilton-operátor miatt csatolt lineáris egyenletrendszerhez jutnak, amit iteratív eljárással oldanak meg. Az iteratív megoldásból adódóan a gerjesztési amplitúdókat tárolni kell, ami az eljárás egyik komoly korlátját jelenti.

1998-ban Hetzer, Pulay és Werner a távoli elektronszempárokat korrelációs kölcsönhatásából származó energia közelítésére a gyors multipól sorfejtést alkalmazta [66]. Pulay és Saebo lokális korrelációs módszere alapján Schütz, Hetzer és Werner lineáris MP2 eljárást fejlesztett ki 1999-ben [67].

Maslen és Head-Gordon 1998-ban nemortogonális bázison felírt MP2 képletet vezetett le [68, 69]. A lokális betöltött és virtuális pályákat az összes atompálya betöltött és virtuális

altérbe való vetítésével generálják. Ezek a pályák nemortogonális, lineárisan összefüggő halmazt alkotnak. Annak érdekében, hogy elkerüljék a kapott egyenlet iteratív megoldását, s egyúttal a gerjesztési amplitúdók szükséges tárolását, Pulayéktól eltérő módon definiálják a korrelációs teret. Az eljárás során szükséges diagonalizáció miatt a számításgény a molekula méretének harmadik hatványával skálázódik. 2004-ben Nakao és Hirao [70] módosította ezt az eljárást, aminek eredményeképpen a diagonalizáció elkerülhető.

Almlöf 1991-ben Laplace-transzformáció alkalmazásával kiküszöbölte az MP képletekben szereplő nevezőket [71, 72]. A levezetett képletek invariánsak a molekulapályák unitér transzformációjára, így nemcsak a kanonikus molekulapályák bázisán, hanem lokalizált molekulapályák esetén is alkalmazhatóak. Korábbi eredményeik alapján Häser 1993-ban atompályák bázisán írta fel az MP2 képletet [73].

Ayala és Scuseria 1999-ben [74] Almlöf és Häser ötlete nyomán nagy rendszerek esetén lineárisan skálázódó módszert fejlesztett. Az atompályák bázisán felírt MP2 képletben alapuló eljárással az atompályák bázisán számolt kételektron-integrálok és a sűrűségmátrix ritkaságát kihasználva $O(N^2)$ számításidőfüggést, az egymástól távoli pályák kölcsönhatásából származó járulékokat elhanyagolva pedig lineáris gépidőfüggést értek el.

2004-ben W. Li és S. Li lokális korrelációs módszerében [75] az *oszd meg és uralkodj* elvet alkalmazta a molekula teljes korrelációs energiájának meghatározására. Szintén ezen az elven alapul Kobayashi, Imamura és Nakai MP2 módszere [76].

Surján Péter a másodrendű Møller–Plesset energiát a HF sűrűségmátrix funkcionáljaként írta fel [77]. Ez lehetőséget ad arra, hogy amennyiben nagy molekulák esetén a HF sűrűségmátrixot valamilyen lineárisan skálázódó eljárással, például a 4. fejezetben ismertetett idempotenciát megőrző sűrűségmátrix-iterációs módszerrel számoljuk, a molekulapályák ismerete nélkül jussunk az MP2 energiához.

A Møller–Plesset perturbációszámítás mellett a lokális korreláció elve alapján a molekula méretével lineárisan skálázódó CISD [78], CCSD [79] és CCSD(T) módszereket is fejlesztettek.

A hagyományos eljárások számításgényét mérsékelhetjük az m hatványkitevő csökkentésén kívül a bázisfüggvények N számának csökkentésével is.

Ez a megfontolás áll többek között azoknak a módszereknek a háttérben, amelyek a molekula bennünket érdeklő részétől távol fekvő, feltételezésünk szerint a lélni kívánt jelenségben csekély szerepet játszó molekularészeket egyszerűbb, a számolást megkönnyítő csoportra cserélik ki. A legegyszerűbb esetben ez lehet egy hidrogénatom [80], vagy kereshetünk egy olyan atomot vagy atomcsoportot, amely a lecserélni kívánt molekularészlethez hasonló elektronszerkezettel rendelkezik. Steigerwald és Goddard például a ciklopentadienil csoport helyettesítésére a klóratomot javasolta [81].

Daudey és munkatársai effektív csoportpotenciál módszerükben [82, 83, 84] a távoli cso-

portok aktív molekularészre kifejtett hatását az atomok esetében elterjedt, befagyasztott belső héjakat leíró pszeudopotenciálokhoz hasonló eljárással veszik figyelembe. Heully és munkatársai [85] ezeket az ötleteket kiterjesztették gerjesztett állapotok leírására is.

A számításban részt vevő bázisfüggvények számának csökkentésére egy másik megoldás a molekula kétszintű kezelése: a molekula "aktív", a leírni kívánt jelenségben fontos szerepet játszó részének magasabb szintű, míg a molekula többi, például a vizsgált reakció centrumától távol eső részének alacsonyabb szintű leírása. Az elv maga korántsem ismeretlen: ezen az elven alapul többek között a QM/MM [86] és az ONIOM [87]. Ezek a módszerek a molekula klasszikus és kvantummechanikai kevert leírását adják.

Amennyiben a vizsgált kémiai folyamat a molekula egy jól körülhatárolható részére lokalizálódik, elegendő a korrelációs energiát ezen az aktív centrumon számolni, nincs szükségünk a teljes rendszer korrelációs energiájára. A lokalizált molekulapályák bázisa kitűnően illeszkedik ehhez az elképzeléshez. Természetes gondolat, hogy határozzuk meg az aktív centrumra lokalizált molekulapályákat, és a korrelációs energia számítását csak ezeknek a pályáknak az alterén végezzük. Az aktív centrumon kívül eső pályákat korrelálatlanul hagyjuk, ezek jelentik a korrelációs számítás szempontjából a *befagyasztott környezetet* (frozen core). Ezt a filozófiát hívjuk *befagyasztott lokalizált molekulapálya* elméletnek (FLMO). Az elképzelés lehetőséget ad rá, hogy olyan magasabb szintű alkalmazásokat végezzünk nagy rendszerekre, amelyek a módszer számításigénye miatt a teljes molekulára jelenleg nem kivitelezhetőek.

Az FLMO filozófián alapszik Borini, Maynau és Evangelisti 2005-ben publikált *fagyaszt és csonkol* módszere [88] is. Ők a molekula egy jól körülhatárolt részén CAS-SCF számolást hajtanak végre, míg a molekula többi részét Hartree-Fock modellel írják le. Ehhez kiindulásként a teljes molekulára meghatározzák a kanonikus molekulapályákat, majd lokalizált molekulapályákat állítanak elő. A következő lépés a *fagyasztás*, vagyis az aktív lokalizált molekulapályák kiválasztása. Ez jelöli ki a molekula aktív részét. A fagyasztás után következő csonkolás során az aktív lokalizált molekulapályákat az atompályák aktívnak kijelölt alterére vetítik, vagyis az aktív lokalizált molekulapályák nullához közeli koefficienseit egzaktul nullára állítják. Az így kapott aktív, csonkolt lokalizált molekulapályákat egy perturbációs [89] vagy variációs [90] algoritmuson alapuló iteratív multireferenciás eljárásban javítják. A számítás eredményeül lokális CAS-SCF pályákhoz jutnak. Az eljárás során a molekuláris környezet aktív centrumra kifejtett hatását az effektív egyelektron-integrálokon keresztül veszik figyelembe. A kételektron-integrálok csak a csökkentett bázison, az aktív, csonkolt lokalizált molekulapályák bázisán számolják.

Borini, Maynau és Evangelisti módszerében a teljes molekulára meg kell határozni a lokalizált molekulapályákat, majd az iteráció minden egyes lépésében hierarchikus ortogonalizálásnak vetik alá mind az aktív, mind a befagyasztott lokalizált molekulapályákat. A most

bemutatandó FLMO eljárás előnye, hogy nem igényli, hogy a teljes molekulára meghatározzuk a lokalizált molekulapályákat, elegendő csupán az aktív molekularészre. Az elsőrendű Hartree–Fock sűrűségmátrix ismeretében a molekula egy jól körülhatárolt fragmensére, az aktív molekularészre lokalizált betöltött és virtuális molekulapályákat generálunk. Ezen a csökkentett méretű bázison az effektív Hamilton-operátor felépítése után lokális korrelációs energiát számolhatunk. Az aktív részen kívüli lokalizált molekulapályákat explicite nem állítjuk elő, hatásukat a Hartree–Fock sűrűségmátrix segítségével generált effektív egyelektron-integrálokon keresztül vesszük figyelembe. Ezek a meg nem határozott, a korrelációs energia számolásában részt nem vevő pályák adják a befagyasztott környezetet. Az aktív részre lokalizált molekulapályákat iteratív eljárás nélkül határozzuk meg.

5.1. Elmélet

Dolgozzunk a $\{\chi_\mu\}$ nemortogonális atompályák bázisán. Tegyük fel, hogy ismerjük a teljes rendszer P Hartree–Fock sűrűségmátrixát, de magukat a molekulapályákat, azok koefficiensait nem. Ez a helyzet például, ha az elsőrendű sűrűségmátrixot valamelyik, a 3. fejezetben említett lineárisan skálázódó módszerrel határoztuk meg.

A lokális korrelációs módszerek esetén Pulay javasolta először [91], hogy mivel a virtuális pályák sokszor nehezen lokalizálhatóak, ezért ne lokalizációs eljárással számoljuk azokat, hanem származtassuk őket az atompályák betöltött al térre merőleges komponenseként. Azóta ezt az eljárást a lokalizált korrelációs módszerekben rutinszerűen alkalmazzák. Ily módon a virtuális lokalizált molekulapályákra a következő együtthatókat kapjuk:

$$C_{\mu a} = \delta_{\mu a} - (PS)_{\mu a} , \quad (5.1)$$

ahol S az atompályák átfedési mátrixa, azaz $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$, a a virtuális molekulapálya indexe, μ, ν atompályák indexei. A virtuális pályákhoz hasonlóan a betöltött lokalizált molekulapályákat az atompályák betöltött al térbe való vetítésével generáljuk [68]. Ezzel a definícióval a betöltött molekulapályák együtthatóira a következő formulát kapjuk:

$$C_{\mu i} = (PS)_{\mu i} , \quad (5.2)$$

azaz a nemortogonális betöltött lokalizált molekulapályák a PS szorzatmátrix oszlopaiként állnak elő.

Az így definiált betöltött molekulapályák lokalitását az elsőrendű sűrűségmátrix ritkasága biztosítja. Mivel a sűrűségmátrix invariáns a betöltött al tér unitér transzformációjára, ezért feltételezhetjük, hogy gondolatban a $D_{\mu i}$ koefficiensekkel jellemezhető, legjobban lokalizált

molekulapályákból származtattuk azt a

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{occ} D_{\mu i} D_{\nu i} \quad (5.3)$$

formulának megfelelően. Ekkor $P_{\mu\nu}$ csak akkor nem nulla, ha van legalább egy olyan lokalizált molekulapálya, amelynek van nemnulla együtthatója a μ és ν atompályákon is. Ha ezek az atompályák távoliak, azaz egy lokalizált molekulapálya sem kapcsolja őket össze, akkor a sűrűségmátrix hozzá kapcsolódó eleme eltűnik. Mivel az S átfedési mátrix szintén ritka, ezért a PS szorzat is ritka.

A (5.2) egyenlet alapján történő konstrukció előnye, hogy nincs szükség semmilyen lokalizációs potenciál optimalizálásához iteratív eljárás végrehajtására. Hátránya azonban, hogy az így generált lokalizált molekulapályák átfedőek és lineárisan összefüggőek, mert az atompályák száma sokkal nagyobb, mint a betöltött molekulapályáké.

A lineáris függőség megszüntetésére kézenfekvő megoldás a kanonikus ortogonalizáció [3, 92]. Az eljárás során a nemortogonális, lineárisan összefüggő vektorokat az átfedési mátrixuk azon sajátvektoraival transzformáljuk, amelyekhez nemnulla sajátérték tartozik. Így kevesebb darabszámú, de lineárisan független, egymásra ortogonális vektorhoz jutunk. Az ily módon nyert kanonikusan ortogonalizált pályák azonban nem maradnak lokalizáltak. A kanonikus molekulapályákhoz hasonlóan a rendszer szimmetriájának megfelelő irreducibilis reprezentációkhoz tartoznak, s így az egész rendszerre kiterjednek.

Az FLMO közelítés azonban ezt a hátrányt kiküszöböli, ugyanis az eredményül kapott kanonikusan ortogonalizált molekulapályák csak a kiválasztott alterén belül delokalizálódnak, de az aktív centrumra lokalizáltak maradnak. Ezt a kanonikus purifikációt a betöltött és a virtuális pályákra egyaránt alkalmazzuk.

Az eljárás a következőképpen néz ki:

1. Meghatározzuk a teljes rendszer HF sűrűségmátrixát
2. Kiválasztjuk az aktív centrumot alkotó atomokat
3. A kiválasztott aktív atomok atompályáit a betöltött és a virtuális térre vetítjük
4. Kanonikus ortogonalizációval lineárisan független, ortogonális lokalizált molekulapályákat állítunk elő.
5. A lokalizált molekulapályákon felépítjük az effektív Hamilton-mátrixot
6. Az aktív lokalizált molekulapályák alterében elektronkorreláció-számolást végzünk az effektív Hamilton-mátrix ismeretében

Az ortogonális lokalizált molekulapályák bázisán az aktív tér effektív Hamilton-operátora másodkvantált formalizmusban a következő formában írható:

$$\hat{H}^{eff} = \sum_{ij} h_{ij}^{eff} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} [ij|kl] a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k, \quad (5.4)$$

ahol $[ij|kl]$ a kételektron-integrál [12|12] konvenció szerint, h_{ij}^{eff} pedig a befagyasztott molekulapályák hatását is figyelembe vevő effektív egyelektron-integrál. A lokalizált molekulapályák bázisán vett h_{ij}^{eff} effektív egyelektron-integrálokat az atompályák bázisán számolt $h_{\mu\nu}^{eff}$ effektív egyelektron-integrálok transzformációjával kapjuk:

$$h_{ij}^{eff} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} h_{\mu\nu}^{eff} C_{\nu j}. \quad (5.5)$$

Az effektív egyelektron-integrálok értékét atompályák bázisán az alábbi egyenlet alapján számoljuk:

$$h_{\mu\nu}^{eff} = h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\text{befagyasztott}} [\mu\lambda||\nu\sigma], \quad (5.6)$$

ahol $h_{\mu\nu}$ az atompályák bázisán vett egyelektron-integrált jelöli. Az antiszimmetrizált kételektron-integrálra a szokásos duplávonalas konvenciót használjuk. A befagyasztott molekulapályák által generált $P^{\text{befagyasztott}}$ sűrűségmátrixra kézenfekvően adódik a

$$P_{\lambda\sigma}^{\text{befagyasztott}} = \sum_{i \in \text{befagyasztott}}^{occ} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad (5.7)$$

definíció, amelyben a befagyasztott lokalizált molekulapályák együttthatói szerepelnek. A teljes molekulára vonatkozó P , valamint az aktív molekulapályák által generált

$$P_{\lambda\sigma}^{\text{aktív}} = \sum_{i \in \text{aktív}}^{occ} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (5.8)$$

részsűrűségmátrix ismeretében a befagyasztott altér sűrűségmátrixa az

$$P_{\lambda\sigma}^{\text{befagyasztott}} = P_{\lambda\sigma} - P_{\lambda\sigma}^{\text{aktív}} \quad (5.9)$$

egyenlet alapján számolható. Ez az effektív egyelektron-integrálokra a következő összefüggést jelenti:

$$h_{\mu\nu}^{eff} = F_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^{\text{aktív}} [\mu\lambda||\nu\sigma] \quad (5.10)$$

ahol F a teljes molekulát leíró Fock-mátrixot jelöli. Ennek megfelelően a befagyasztott lokalizált molekulapályák explicit előállítására nincs szükségünk.

Az effektív Hamilton-mátrix ismeretében bármelyik hagyományos korrelációs módszert alkalmazhatjuk az aktív téren belüli lokális korrelációs energia meghatározására. Amennyiben a választott módszer kanonikus molekulapályákat igényel, mint például a szokásos MP n számolások, akkor felépítjük az aktív térhez tartozó Fock-mátrixot, majd annak diagonalizálása után megkapjuk a lokális kanonikus molekulapályákat. Ezen a módon lokális MP n korrelációs energiát tudunk számolni anélkül, hogy iteratív eljárást hajtánánk végre [11, 12] vagy megváltoztatnánk a particiót [1, 8, 9, 10, 93, 94, 95].

5.2. Alkalmazás

A pályák generálásához szükséges Hartree-Fock sűrűségmátrixot meghatározhatjuk a 3. fejezetben említett bármelyik lineárisan ($O(N)$) skálázódó eljárással. Amennyiben az aktív rész méretét nem kell növelni a vizsgálandó rendszer méretével, FLMO megközelítésben a korrelációs számolás számításigénye asszimptotikusan $O(1)$ szerint változik, azaz egy kritikus rendszerméret felett a lokális korrelációs számolás számításigénye független a teljes molekula méretétől.

Az elektronkorreláció számolása során számos eljárás igényli az egy- és kételektron-integrálok transzformációját atompályák bázisáról molekulapályák bázisára. Az egyelektron-integrálok transzformációja az optimális hagyományos algoritmus szerint $O(N^3)$ számításigényű, míg a kételektron-integrálok transzformációja $O(N^5)$ gépidőfüggést eredményez. Így asszimptotikusan egy FLMO eljárás legtöbb időt rabló részét, s egyben egyik komoly gátját az integráltranszformáció jelenti.

Nagy rendszereken FLMO megközelítésben végzett korrelációs számítások lehetővé tétele érdekében az eddig általunk használt integráltranszformációs eljárás helyett egy ritka mátrixos technikán alapuló integráltranszformációs rutint készítettem, amely képes kihasználni, hogy az integráltranszformáció lokalizált molekulapályákkal történik.

Az elvégzendő transzformáció a következő:

$$[pq|rs] = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu p} C_{\nu q} C_{\lambda r} C_{\sigma s} [\mu\nu|\lambda\sigma] ,$$

ahol $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ atompályák indexeit, p, q, r, s tetszőleges molekulapályák indexeit jelöli.

A fenti képlet szerint végezve a transzformációt $O(N^8)$ gépidőfüggést érnének el. Ismert, hogy a hagyományos integráltranszformációs rutinok a kételektron-integrálok transzformációját a négy index egyidejű transzformációja helyett négy külön lépésben hajtják végre, egyszerre csak egy indexet transzformálva. Ez az eljárás hatékonyabb, bár nagyobb memóriagigényű az egy lépésben végrehajtott transzformációnál. Az általunk eddig használt eredeti kételektron-integráltranszformációs eljárás is így működik. Egy másik lehetséges alternatíva egyszerre két

index szerint való transzformálás, ekkor két lépésben történik a transzformáció.

Ritkamatrixos technika alkalmazásával elkészítettem az egyelektron-integrálok egy- és kétlépes, illetve a kételektron-integrálok egy-, két- és négylépes integráltranszformációs algoritmusának megfelelő programokat. Az atompályák bázisán számolt, nemnulla abszolút értékű kételektron-integrálokat merevlemezen tároltuk a hozzájuk tartozó indexekkel együtt, az eredeti verzióhoz hasonlóan. A lokalizált molekulapályák atompályák bázisán vett koefficienseit tartalmazó C mátrixot ritka mátrixként kezeltük, és nemnulla elemeit a Függelékben ismertetett sorvezérelt formában tároltuk. A befagyasztott lokalizált molekulapályák filozófiájához igazodva feltettük, hogy a lokalizált molekulapályák bázisára transzformált $[pq|rs]$ kételektron-integrálok elérnek a memóriában. Ez a hipotézis FLMO modellek esetén nagy rendszerek vizsgálata során is megállja a helyét. Az eljárások alapelve, hogy a C mátrix ritkaságát kihasználva csupán a nemnulla elemekkel végezzük el a szükséges műveleteket, elkerülve a bázis teljes méretén futó ciklusokat.

A nemnulla abszolút értékű atompályás integrálokat az integrálhoz tartozó indexekkel együtt merevlemezen tároljuk. Mivel az atompályák bázisán számolt integrálok darabszáma sokkal nagyobb, mint a lokalizált molekulapályák koefficienseinek száma, ezért az integráltranszformációt az atompályás integrálok vezérlik, vagyis sorban dolgozzuk fel a merevlemezeiről beolvasott integrálokat a hozzájuk tartozó indexekkel együtt. Ezzel a megoldással nem az AO integrálok között kell keresni a transzformáció során, hanem ismert atompályaindexekhez keressük meg a sorvezérelt formában tárolt molekulapályaindexeket.

Amennyiben a $C_{\mu r}$ molekulapályák koefficienseket sorvezérelt formában tároljuk, akkor egy ismert μ atompályaindexhez a nemnulla koefficienseket adó r molekulapályaindexeket könnyen elérhetjük a Függelékben ismertetett módon.

A ritka integráltranszformációs eljárást illetően két továbblépési lehetőséget jelent a küszöb alatti abszolút értékű integrálok szűrése, illetve az integráltranszformáció direkt SCF eljárással analóg módon, *direkt* úton történő végrehajtása.

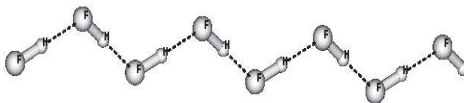
Az atompályák bázisán számolt kételektron-integrálok előzetes szűrésével nagy rendszerek esetén az atompályák bázisán számolt nemnulla abszolút értékű kételektron-integrálok számát jelentősen csökkenteni lehet [67, 97]. Ezek az integrálszűrési technikák a várhatóan kicsi járulékot adó, atompályák bázisán számolt, küszöb alatti kételektron-integrálokat szűrnek ki úgy, hogy az integrálokra felső korlátot adó, de azoknál jelentősen olcsóbban számolható mennyiségekkel közelítik. Így a közel nulla integrálokat eleve nem számolják ki. Ezzel az integrálok számolásának és transzformációjának számítási igényét egyaránt jelentősen csökkenteni lehet.

Direkt integráltranszformáció esetén az atompályák bázisán vett kételektron-integrálokat nem tároljuk a merevlemezen, hanem mindig, amikor a transzformáció során szükségünk van

rá, meghatározzuk.

5.2.1. Numerikus eredmények

Az egy-, két- és négylépéses ritka illetve az eredeti négylépéses nem ritka integráltranszformáció gépidőigényének összehasonlítására tesztszámolásokat végeztem. A vizsgált rendszer egy HF molekulából álló, szisztematikusan növelt hosszúságú cikk-cakk lánc volt. A H és F atomok közti kovalens kötéstávolság 0.97 \AA , a F-F kötéstávolság 2.5 \AA volt, a FHF kötésszög 180° , a HFH szög 116° volt. Ez a geometria közel van a kísérletileg meghatározott szerkezethez [98]. Szerkezetét a 5.1 ábrán láthatjuk.



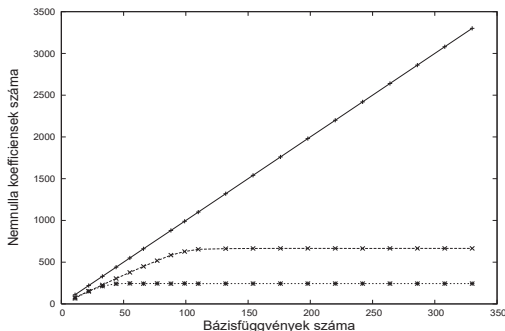
5.1. ábra. A HF-lánc szerkezete

A molekulapályák atompályák bázisán vett együtthatóinak száma a ritka mátrixok nemnulla elemeire kirótt küszöb függvényében változik. Ezt látjuk a 5.2 ábrán. A tesztrendszer egy HF molekulából álló lineáris lánc, melyben tíz aktív molekulapálya alkotja a lánc egyik végén az aktív teret. 10^{-8} -os küszöb esetén körülbelül a legközelebbi 100 atompálya, míg 10^{-4} -es küszöb esetén a legközelebbi 50 atompálya hatása érvényesül.

A ritka mátrixok segítségével végrehajtott integráltranszformációk pontosságáról a transzformáció után végzett korrelációs energia számolás eredményei alapján kaphatunk képet. Azonos küszöb mellett természetesen a különböző algoritmusok szerint végrehajtott integráltranszformációk pontossága közt nincs különbség. A 5.3 ábra a ritka mátrixok nemnulla elemeire vonatkozó küszöb változásának hatását mutatja az aktív téren végzett lokális korrelációs energia, ebben az esetben az MP2 energia pontosságára. Jelentős romlással 10^{-4} küszöb felett számolhatunk, azalatt a példában vizsgált rendszer esetén hat tizedesjegyre pontos második és harmadrendű energiát kapunk.

5.3. Az FLMO-elv illusztrálása

Az FLMO megközelítés hatékonyságát egy telített szénhidrogénlánc második szénatomjához kapcsolódó oxocsoport legalacsonyabb gerjesztési energiáinak vizsgálatával illusztrálok. A



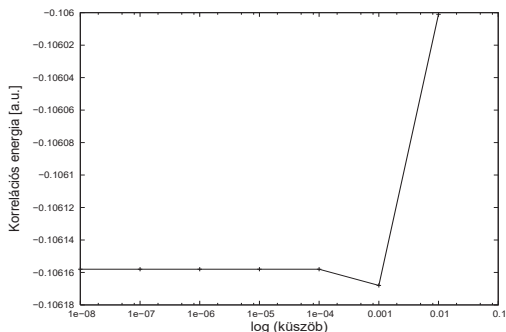
5.2. ábra. A tíz aktív molekulapályát az atompályák bázisán leíró nemnulla molekulapálya-együtthatók száma a ritka mátrix elemeire vonatkozó 0.0 küszöb (folytonos vonal), 10^{-8} (szaggatott vonal) és 10^{-4} (pontozott vonal) küszöb esetén.

Kötés	Kötéshossz(Å)
C – C	1.54
C – H(CH₃)	1.10
C – H(CH₂)	1.07
C = O	1.22

5.1. táblázat. A tesztmolekulaként választott keton geometriáját meghatározó standard atom-atom távolságok.

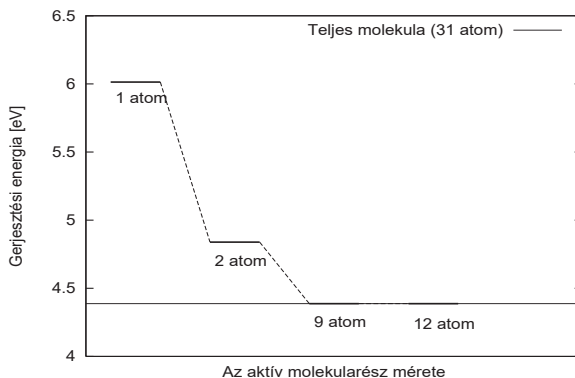
molekula geometriáját a standard atom-atom távolságoknak megfelelően választottam. A kötéshosszak meghatározásánál Berg és munkatársai [99] könyvének függelékében megtalálható táblázatban szereplő kötéstávolságokat vettem alapul. A használt kötéshosszakat a 5.1 táblázat tartalmazza.

A 5.4 és az 5.5 ábrák minimális bázisban mutatják a két legalacsonyabb gerjesztési energiát CIS módszerrel számolva különböző, egyre nagyobb aktív teret választva. Az ábrákon feltüntetett vízszintes vonal a teljes molekulán végzett számítás eredményét mutatja. Látjuk, hogy kilenc atomból (a négy legközelebbi szénatom a hozzájuk tartozó öt hidrogénatommal) álló aktív tér megfelelően pontos gerjesztési energiát biztosít. A fenti kilenc atomot választva aktív molekularésznek minimális bázis esetén a teljes rendszert alkotó 75 atompálya (44 betöltött molekulapálya) helyett 38 aktív molekulapálya (amiből 22 betöltött) alapján történik a számolás. Ekkora aktív tér CIS módszerrel számolva az ekzakt 4.3875 eV gerjesztési energia helyett 4.3876 eV gerjesztési energiát ad. Amennyiben a hidrogénatomokat elhagyjuk az aktív mo-



5.3. ábra. A ritka mátrixok nemnulla elemeire vonatkozó küszöb hatása a lokális korrelációs energia pontosságára az MP2 energia példáján.

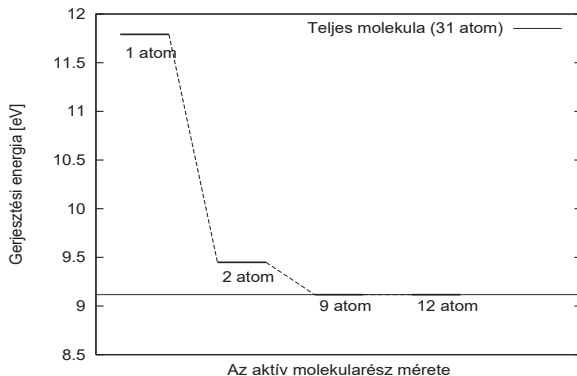
lekulárészból, 34 aktív molekulapályát, s ebből 20 betöltöttet kapunk, a gerjesztési energia pedig 4.3880 eV-nak adódik. A legközelebbi öt szénatomot és a hozzájuk kapcsolódó hidrogénatomokat választva az aktív molekulárésznek 44 aktív molekulapálya (26 betöltött) mellett négy tizedesjegyre pontosan kapjuk a gerjesztési energiát.



5.4. ábra. Az első gerjesztési energia változása az aktív tér méretének függvényében STO-6G bázisban CIS módszer esetén.

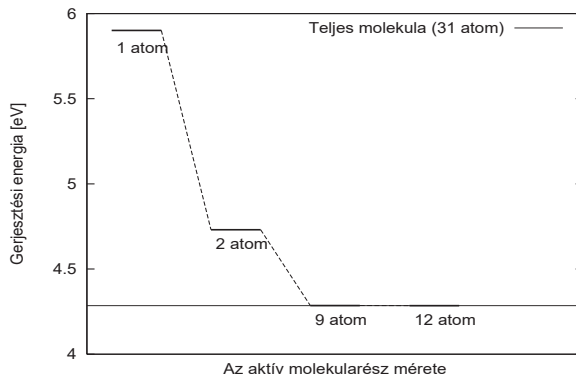
RPA módszer alkalmazásával ugyanezt mondhatjuk el a két legalacsonyabb gerjesztési energia aktív tér mérete szerinti változását bemutató 5.6 és 5.7 ábrák alapján.

Ugyanezt a számítást elvégeztem 6-31G bázisban is. A kapott eredményeket CIS módszer

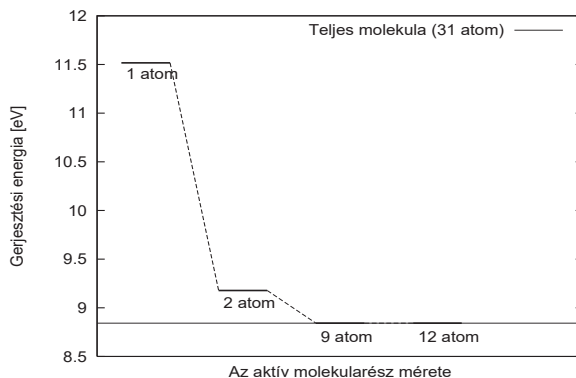


5.5. ábra. A második gerjesztési energia változása az aktív tér méretének függvényében STO-6G bázisban CIS módszer esetén.

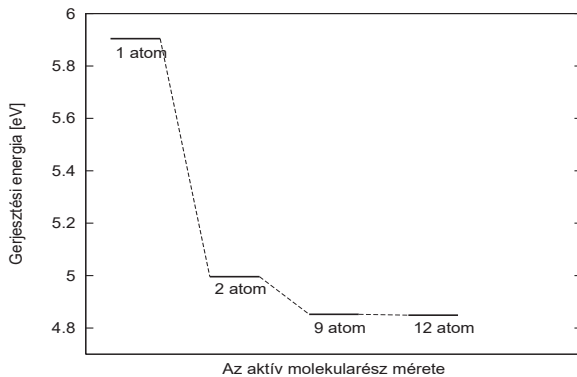
esetén a 5.8 és az 5.9 ábrákon, RPA módszer esetén a 5.10 és az 5.11 ábrákon látjuk. Ebben az esetben a kilenc atomból álló aktív molekularész a teljes molekulát leíró 139 atompálya (44 betöltött molekulapálya) helyett 67 aktív molekulapályát (27 betöltött) generál. Bár ezen a bázison a teljes molekulára való CIS és RPA számolásokat direkt diagonalizálással nem tudtam kivitelezni, az ábrákon látható tendencia, miszerint egyre kisebb energiaváltozást okoz az aktív tér méretének növelése, arra utal, hogy a kilenc atomból álló aktív molekularész ebben az esetben is megfelelő pontosságot eredményez.



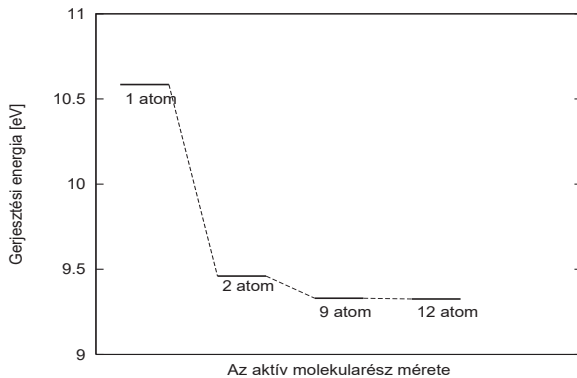
5.6. ábra. Az első gerjesztési energia változása az aktív tér méretének függvényében STO-6G bázisban RPA módszer esetén.



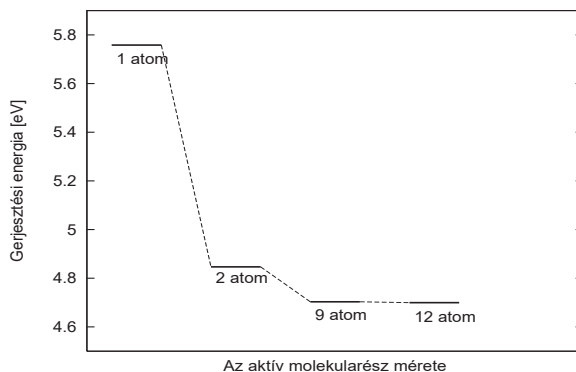
5.7. ábra. A második gerjesztési energia változása az aktív tér méretének függvényében STO-6G bázisban RPA módszer esetén.



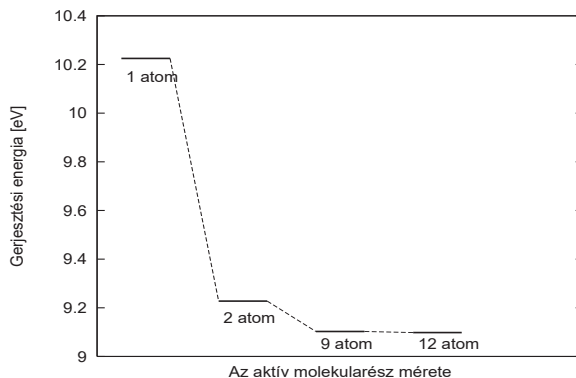
5.8. ábra. Az első gerjesztési energia változása az aktív tér méretének függvényében 6-31G bázisban CIS módszer esetén.



5.9. ábra. A második gerjesztési energia változása az aktív tér méretének függvényében 6-31G bázisban CIS módszer esetén.



5.10. ábra. Az első gerjesztési energia változása az aktív tér méretének függvényében 6-31G bázisban RPA módszer esetén.



5.11. ábra. A második gerjesztési energia változása az aktív tér méretének függvényében 6-31G bázisban RPA módszer esetén.

6. fejezet

Összefoglalás és kitekintés

Doktori munkám során három témában végeztem kutatást. Mindegyik kutatási területen fontos szerepet kap a molekuláris rendszerekben fellépő lokalitás.

Az elektronkorreláció meghatározása során nem kanonikus molekulapályák bázisán végzett perturbációs számítás végrehajtására elegáns lehetőséget nyújt Davidson javaslat. Davidson ötletére, a Hamilton-operátor egy- és kételektronos tagjának újrapartíciójára alapozva kidolgoztunk egy új optimált partíciót biztosító eljárást, amely (bizonyos értelemben) a legjobb elsőrendű hullámfüggvényt adja. Tapasztalataink szerint az így kapott eljárás csak kis rendszerek esetén hatékony, nagyobb molekulákra az optimált partíció mellett számított másodrendű energia nem ad jelentősen jobb eredményt a Møller–Plesset partíciónál. Az optimált Davidson-partícióban rejlő lehetőségek talán egy másik, megfelelőbb célfüggvény minimalizálásával a jövőben kiaknázhatóak lesznek.

A molekuláris rendszerek lokális jellegét a molekulát leíró sűrűségmátrixok ritkasága tükrözi. A sűrűségmátrixok ritkasága könnyen kihasználható lehetőséget teremt a lokalitásból származó számítási előnyök kvantumkémia területén való kiaknázására. Nagy rendszerek esetén független-elektron modelleken (szoros kötésű modellen, Hartree–Fock modellen) alapuló számítások során az egyik szűk keresztmetszetet a számításigényes diagonalizálás elvégzése jelenti. Az utóbbi évtizedekben számos olyan eljárás született az elsőrendű sűrűségmátrix meghatározására, amelyek számításigénye a diagonalizálást elkerülve, a lokalitás kihasználásával nagy rendszerek esetén lineárisan skálázódik. Ezek közé tartozik a dolgozatban bemutatott idempotenciát megőrző sűrűségmátrix-iterációs eljárás is. Az eljárásnak számos előnye van más hasonló módszerekkel szemben, de az iteráció konvergenciájának gyorsítása, és a legalkalmasabb η paraméter megtalálása még várat magára.

A kémiai pontosság eléréséhez nélkülözhetetlen az elektronkorreláció pontos leírása. A molekulákban fellépő elektronkorreláció lokális jelenség. Ezen alapulnak azok a módszerek, amelyek a molekula bennünket érdeklő, jól körülhatárolható részén határozzák meg a lokális kor-

relációs energiát. Erre egy lehetséges stratégia, hogy a molekula aktív részére lokalizált molekulapályákat határozunk meg, s ezek bázisán végzünk korrelációs energia számolást. Amennyiben egy nagy molekula esetén az elsőrendű sűrűségmátrixot valamelyik lineárisan skálázódó módszerrel határoztuk meg, nem ismertek a molekula egészére vonatkozó kanonikus molekulapályák. Erre az esetre javasoltunk egy egyszerű, iteratív eljárás végrehajtását nem igénylő módszert a molekula aktív részére lokalizált molekulapályák generálására. Az így kapott fragmentsre lokalizált molekulapályák bázisán a molekula aktív részén kívüli, explicite meg nem határozott lokalizált molekulapályák hatását leíró effektív Hamilton-mátrix felépítése után az irodalomból ismert módszerek segítségével számolhatjuk az elektronkorrelációt. Tapasztalataink szerint a példaként tekintett keton első és második gerjesztési energiáját a várakozásoknak megfelelően elegendően pontosan számíthatjuk egy kisebb molekularész figyelembevételével is. A kémiai reakciók során bekövetkező geometriaváltozás esetén a fragmentsre lokalizált és a befagyasztott lokalizált molekulapályák is módosulnak. Az ennek elhanyagolásából eredő hibákra a jövőben még megoldást kell keresni.

Az elektronkorreláció számolása során legtöbbször elkerülhetetlen a kételektron-integrálok transzformációja atompályák bázisáról molekulapályák bázisára. Ez a művelet számításgénye miatt számos módszer korlátját jelenti. A befagyasztott molekulapályák elméletéhez igazodva ritkamátrixos technikák alkalmazásával egy új integráltranszformációs eljárást készítettem, amely nagy rendszerekre a standard integráltranszformációs eljárásoknál hatékonyabb lehetőséget nyújt az integráltranszformáció végrehajtására. A ritka integráltranszformáció esetében a későbbiekben nagy előrelépést jelentene az atompályák bázisán számolt, küszöb alatti abszolút értékű kételektron-integrálok kiszűrése, illetve az eljárás *direkt* úton történő kivitelezése, amelynek során az atompályák bázisán számolt kételektron-integrálok nem kerülnének tárolásra, hanem közvetlenül felhasználás előtt állítanánk elő őket.

A jövőben a molekulákban fellépő lokalitás egyre pontosabb megismerése talán lehetőséget teremt arra, hogy a kvantumkémia eszközeivel az alkalmazások által igényelt nagyméretű molekulák, mint gyógyszermolekulák, fehérjék, fémorganikus komplexek, ab initio szintű elméleti leírását adjuk.

Függelék

Ritka mátrixok

A sűrűségmátrixok és a többi mátrix, például a Fock-mátrix ritkaságából származó számítástechnikai előnyöket nem tudjuk megfelelően kihasználni a klasszikus mátrixrepresentációt és algoritmusokat alkalmazva. A számításigény mátrix méretével való lineáris skálázódásának eléréséhez ugyanis nem elegendő az, hogy logikai utasítások beiktatásával elkerüljük a nulla értékű mátrixelemekkel való szorzást és összeadást, hiszen a teli mátrix minden elemére elvégzett logikai utasítás már kvadrátikus skálázódást eredményez. A ritkamátrixos technikák célja a ritka mátrixok praktikus tárolása és hatékony algoritmusok kifejlesztése a felesleges műveletek elkerülésére, hogy ezáltal kisebb memória- és számításidőigényű eljárásokkal a jelenleginél nagyobb mátrixok kezelése váljon elérhetővé. A ritkamátrixos technikák alkalmas eszközök lineárisan skálázódó módszerek implementálására. A ritka mátrixokkal való alapvető algebrai műveleteken (összeadás, szorzás) kívül hatékony algoritmusok léteznek lineáris egyenletrendszerek és az általánosított sajátérték-probléma megoldására is. A témakör átfogó leírását találjuk a Pissanetzky könyvében [62].

A ritka mátrixokra nem tudunk egyértelmű meghatározást adni. Elterjedt definíció, hogy egy N -ed rendű mátrix ritka, ha $O(N)$ nemnulla eleme van, azaz a mátrix egy sorában a nemnulla elemek száma határértékben független a mátrix méretétől. Praktikusan akkor tekintünk egy mátrixot ritka mátrixnak, ha a mátrix kezelése során előnyhöz jutunk, ha kihasználjuk a nemnulla elemek helyzetének ismeretét, például számításidőt nyerünk azáltal, hogy nem végzünk szorzást, összeadást a nulla elemekkel, illetve az algoritmus memóriaigényét csökkentjük. Így az, hogy egy konkrét mátrix elegendően ritka-e, érdemes-e ritka mátrixként kezelni, nemcsak a nemnulla elemek számától függ, hanem a kívánt feladat elvégzésére alkalmazott algoritmustól is. Nemcsak a ritka, sok nulla elemet tartalmazó mátrixra működnek a hagyományos algoritmusok, hanem természetesen minden teli mátrix is kezelhető ritka mátrixként, csak ebben az esetben nagyobb lesz a memória- és számításidőigénye a programnak,

mint a klasszikus, nem ritka eljárásoké.

Ritka mátrixok tárolása

Ritka mátrixok kezelésének sarkalatos pontja a mátrixelemek tárolása. A cél a nemnulla elemek tárolása kompakt, ugyanakkor a műveletek hatékony végrehajtását lehetővé tevő formában. Erre számos módot fejlesztettek ki, közülük a mátrix alakja, ritkasága, a megoldandó probléma és az elvégzendő műveletek típusa alapján választhatjuk ki a leginkább megfelelőt. Általánosságban minél kompaktabb a tárolás módja, azaz minél kevesebb nulla elemet tartalmaz, annál bonyolultabb eljárásokra van szükség az alapvető műveletek implementálására is.

Mivel a mátrix nulla elemeit nem akarjuk tárolni, ugyanakkor a műveletek elvégzéséhez szükségünk van arra az információra, hogy egy nemnulla elem az eredeti teli mátrix hányadik sorában és hányadik oszlopában helyezkedik el, ezért a nemnulla elemek értékein kívül szükségünk van az eredeti indexek kódolására is.

A legkézenfekvőbb megoldás, ha az A mátrix minden nemnulla $A_{I,J}$ eleméhez tároljuk az I sor-, és J oszlopindexet. Összetettebb, de számos alapvető művelet könnyebb kivitelezhetősége, az algoritmusok egyszerűbb szervezése miatt a gyakorlatban elterjedtebb megoldás a ritka mátrixok tárolására az ún. sorvezérelt forma. Munkánk során mi is ezt alkalmaztuk.

Legyen az $N \times M$ -es valós A mátrixnak L nemnulla eleme, N a sorok száma, M az oszlopok száma. A mátrix tárolására három vektort használunk. Az L hosszú, valószínűként deklarált MAT_A vektorban tároljuk az A mátrix nemnulla elemeit sorfolytonosan, azaz először az első sor elemeit, majd a második sor elemeit, stb., legvégül a mátrix utolsó sorának elemeit. A szintén L hosszúságú, egész számokat tartalmazó COL_A vektorban tároljuk a MAT_A vektor megfelelő elemeinek az oszlopindexét, azaz ha $MAT_A(K) = A_{I,J}$, akkor $COL_A(K) = J$. A harmadik, $N + 1$ hosszúságú, egészeket tartalmazó IND_A vektor ad információt a tárolt nemnulla elemek sorindexeiről. $IND_A(I)$ megadja az I -dik sor kezdetét a MAT_A és COL_A vektorokban. Így $IND_A(1) = 1$ MAT_A -ban az első sor kezdetére mutat, $IND_A(2)$ a második sor kezdetére, stb. $IND_A(N + 1) = L + 1$ ad információt a nemnulla elemek számáról. Az I -dik sor nemnulla elemei tehát MAT_A -ban $IND(I)$ -től $IND(I + 1) - 1$ -ig szerepelnek, hiszen $IND(I)$ az I -dik sor kezdetére, $IND(I + 1) - 1$ pedig az I -dik sor végére mutat. Eddig nem hangsúlyoztuk, hogy a MAT_A -ban az egy sorhoz tartozó elemeknek nem kell az oszlopindex szerint rendezetten következniük egymás után. A legtöbb eljárás ezt nem is követeli meg, és nem is őrzi meg az esetleges rendezettséget. Ha mégis rendezett formára van szükségünk, akkor az elemek rendezését elvégezhetjük az erre szolgáló, a nemnulla elemek számával lineárisan skálázódó eljárással.

Tekintsük példaként a következő A mátrixot:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 0 & 7 & 8 & 9 & 0 \\ 10 & 0 & 0 & 0 & 11 \end{pmatrix}$$

Az A mátrix a fent definiált sor vezérelt ritka mátrixos formában tárolva:

$$MAT_A = [2, 1, 3, 4, 5, 6, 9, 7, 8, 10, 11]$$

$$COL_A = [4, 2, 5, 1, 2, 4, 4, 2, 3, 1, 5]$$

$$IND_A = [1, 4, 6, 7, 10, 12]$$

A ritka mátrix alakja, vagyis a nemnulla elemek helyzete, mennyisége megváltozhat a rajta végzett műveletek hatására. A mátrixot tárolhatjuk statikusan illetve dinamikusan, attól függően, hogy megszabjuk-e előre a nemnulla elemek helyét vagy sem. Dinamikus tárolás esetén megengedjük, hogy az eljárás alatt a mátrix szabadon nőjön, keletkezhetnek új mátrixelemek a mátrix eredeti alakján kívül is. Ezzel szemben a statikus deklaráció esetén előre rögzítjük a mátrix alakját, és az eljárás során nem engedjük tovább nőni. A dinamikus tárolást kiegészíthetjük azzal, hogy a műveletek elvégzése után szűrjük a kapott mátrixelemet, és csak bizonyos küszöbérték felett tároljuk azt. A ritka mátrixokkal végzett műveletek általában két lépésből állnak, egy szimbolikus és egy numerikus részből. A szimbolikus művelet elvégzése során a ritka mátrix alakját, vagyis a nemnulla elemek helyét határozzuk meg, míg a numerikus lépésben a már ismert koordinátájú elemek numerikus értékét számoljuk ki. A két lépés általában hasonló gépidőigénnyel bír, így a statikus tárolás gyorsabb számolást tesz lehetővé, mert a mátrix alakjának ismeretében elegendő a numerikus művelet végrehajtása. Azonban ha a műveletek során domináns mátrixelem keletkezne a fix mátrixformán kívül, az elem elvészése számottevő hibát generálhat. A két módszert kombinálhatjuk is: eleinte statikusan, rögzített formában tároljuk a mátrixot, majd ha detektáljuk a hiba növekedését, akkor pár lépésen át megengedjük, hogy szabadon nőjön a mátrix mérete, majd ha a hiba újra csökken, akkor visszatérünk a fix formához.

Műveletek ritka mátrixokkal

Ritka mátrixokkal való műveletek során az elsődleges cél, hogy a nulla elemekkel való összeadást, szorzást elkerüljük annak ismeretében, hogy mely pozíciókban helyezkednek el a nemnulla elemek. Ez nem történhet egyszerűen úgy, hogy az algoritmusban a művelet elvégzése előtt egy logikai utasítást építünk be, és csak akkor végezzük el a műveletet, ha nemnulla elemet találunk, hiszen logikai műveletet sem akarunk feleslegesen végezni a nulla elemekre.

Ezért a ritka mátrixokat kezelő algoritmusok összetettebbek a teli mátrixok esetében megskálázódást elérni a mátrixok méretének növelésével.

A művelet elvégzése során a szimbolikus lépésben az eredmény mátrix alakját, azaz a COL és IND mátrixokat építjük fel. A második, numerikus lépésben pedig a mátrix alakjának ismeretében kitöltjük az eredményül kapott mátrix elemeit tartalmazó MAT vektort. Ezt a két lépést azért célszerű külön választani, mert esetleg szükségünk lehet a mátrix elemek átrendezésére, amit megtehetünk a szimbolikus művelet elvégzése után, vagy iterációs eljárásban előfordulhat, hogy ugyanolyan alakú, de más numerikus értékeket tartalmazó mátrixokkal kell műveletet végeznünk, s így a szimbolikus műveletet elég egyszer elvégezni, csak a numerikus lépést kell végrehajtani minden esetben, pl ugyanannak a ritka mátrixnak a szorzása különböző vektorokkal.

Röviden bemutatjuk a két leggyakrabban alkalmazott művelet, az összeadás és a szorzás algoritmusát sorvezérelt formában tárolt mátrixok esetén [62]. Hasonló elvek szerint történik a legtöbb lineáris algebrai művelet végrehajtása, például egy lineáris egyenletrendszer megoldása is.

Összeadás

Sorvezérelt formában tárolt $N \times M$ -es mátrixok összeadása soronként történik. Tároljuk az $N \times M$ -es A mátrixot a MAT_A, COL_A, IND_A , az $N \times M$ -es B mátrixot a MAT_B, COL_B, IND_B vektorokban.

A szimbolikus lépésben meghatározzuk a $C = A + B$ eredményül kapott, szintén $N \times M$ -es C mátrix alakját megadó COL_C és IND_C vektorokat. A C mátrixnak ott lesznek nemnulla elemei, ahol vagy A -nak vagy B -nek van nemnulla eleme. Ehhez soronként elő kell állítanunk az A és B mátrixok I -dik sorához tartozó elemek COL_A és COL_B vektorokban tárolt oszlopindexeinek unióját. Ezeket az elemeket közvetlenül a COL_C vektorba írjuk. Hogy az ismétlődéseket elkerüljük, bevezetünk egy IX indikátortömböt, aminek segítségével ellenőrizhetjük, hogy a vizsgált sorban az aktuális oszlopindex szerepel-e már COL_C -ben. Az ellenőrzésre mindig csak a B mátrix esetében van szükség. Ha az I -dik sorban van nemnulla elem J oszlopindexszel, akkor az indikátortömb J -dik elemét I -re állítjuk. Ezzel a megoldással elegendő az eljárás legelején 0-ra állítani az indikátortömb elemeit, a továbbiakban nem szükséges inicializálni azokat. Az A mátrix I -edik sorában szereplő nemnulla elemek oszlopindexeit COL_A -ból rögtön beírhatjuk COL_C -be. Mielőtt azonban a B mátrix I -dik sorában szereplő elemek $COL_B(K) = J$ oszlopindexeit beírnánk COL_C -be, ellenőrizzük $IX(J)$ értékét, s $IX(J) = I$ esetén nem rakjuk be COL_C -be, mert az indikátor értéke jelzi, hogy már szerepel. Közben folyamatosan számlálva a COL_C -be kerülő elemeket, kitöltjük az IND_C vektort is.

A numerikus műveletet COL_C és IND_C ismeretében a szimbolikus összeadáshoz hasonlóan,

szintén soronként végezzük. Bevezetünk egy M hosszú X valós gyűjtőtömböt, ami a teli C mátrix egy sorának felel meg. Ebbe a tömbbe gyűjtjük soronként az összeg tagjait. A C mátrix alakjának ismeretében elegendő csak a nemnulla elemeknek megfelelő mátrixelemeket lenullázní minden sor kezdetén, majd az A és B mátrixok megfelelő sorához tartozó nemnulla elemeket sorban a COL vektorban tárolt oszlopindexének megfelelő helyre hozzáadjuk a gyűjtőtömbbe. Az egész sorra elvégzett összeadás végén COL_C felhasználásával az X vektor elemeit beírjuk MAT_C -be.

Szorzás

A $C = AB$ szorzást szintén szimbolikus és numerikus lépésre bontva végezzük el. Az eredményül kapott C mátrix egy sorához tartozó elemeket egymással párhuzamosan számoljuk. Az A mátrix I -dik sorát B oszlopaival skalárisan szorozva kapjuk a C mátrix I -dik sorát. Az A mátrix I -dik sorához tartozó $MAT_A(K)$ akkor ad nem nulla hozzájárulást a C mátrix I -dik sorához, amennyiben a B mátrix $COL_A(K)$ -dik sorában van nemnulla elem. Ezek az elemek a MAT_B és COL_B vektorokban a $IND_B(COL_A(K))$ -dik és a $IND_B(COL_A(K) + 1) - 1$ -dik elem közt helyezkednek el. A C mátrix I -dik sorába tartozó nemnulla elemek oszlopindexeit COL_B fenti elemeiből olvashatjuk ki.

Az összeadás szimbolikus eljárásához hasonlóan most is bevezetünk egy M hosszú, egészből álló IX indikátortömböt, ami jelzi, hogy C I -dik sorában szerepelt-e már ezzel az oszlopindexszel elem. Az A mátrix I -dik sorába tartozó összes nemnulla elemre elvégezve a fentieket, eredményül előáll C I -dik sorának szerkezete. Amikor az eljárás során új értéket találunk a COL_C vektorba, $IND_C(I)$ -t eggyel növeljük, így előáll a keresett $IND_C(I)$ vektor.

A numerikus szorzás a szimbolikus szorzással analóg módon történik. A C mátrix alakjának, azaz IND_C -nek és COL_C -nek ismeretében, az összeadáshoz hasonlóan most is bevezetett M hosszú, valós X gyűjtőtömbnek csak a szükséges elemeit nullázzuk le, majd a szimbolikus szorzás algoritmusának megfelelően X megfelelő elemeihez adjuk a szorzatokat. Végül előáll a C mátrix I -dik sora az X vektor elemeiként, amiket COL_C és IND_C ismeretében kiolvashatunk és beírhatunk MAT_C -be.

Irodalomjegyzék

- [1] E. R. Davidson. Selection of the proper canonical Roothan–Hartree–Fock orbitals for particular applications. I. Theory. *J. Chem. Phys.* **57** 1999 (1972).
- [2] P.-O. Löwdin. Correlation problem in many-electron quantum mechanics. (I). Review of different approaches and discussion of some current ideas. *Adv. Chem. Phys.* **2** 207 (1959).
- [3] I. Mayer. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry* (Kluwer, New York, 2003).
- [4] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry* (McGraw–Hill, New York, 1989).
- [5] P. S. Epstein. The Stark Effect from the Point of View of Schroedinger’s Quantum Theory. *Phys. Rev.* **28** 695 (1926).
- [6] R. K. Nesbet. Configuration Interaction in Orbital Theories. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 230** 312 (1955).
- [7] C. Möller, M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **46** 618 (1934).
- [8] E. Kapuy, F. Bartha, F. Bogár, and C. Kozmutza. Application of the many-body perturbation theory to normal saturated hydrocarbons in the localized representation. *Theor. Chim. Acta* **72** 337 (1987).
- [9] E. Kapuy, F. Bartha, C. Kozmutza, and F. Bogár. The study of normal saturated hydrocarbons in the localized representation of the MBPT. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **170** 59 (1988).
- [10] E. Kapuy, F. Bartha, F. Bogár, Z. Csépes, and C. Kozmutza. Applications of the MBPT in the localized representation. *Int. J. Quantum Chem.* **38** 139 (1990).
- [11] P. Pulay and S. Saebø. Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Möller-Plesset perturbation theory. *Theor. Chim. Acta* **69** 357 (1986).
- [12] S. Saebø and P. Pulay. Fourth-order Möller–Plesset perturbation theory in the local correlation treatment. I. Method. *J. Chem. Phys.* **86** 914 (1987).
- [13] S. Saebø and P. Pulay. The local treatment of electron correlation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44** 213 (1993).
- [14] P. R. Surján. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*. (Springer, Heidelberg, 1989).
- [15] Á. Szabados, P. R. Surján. Optimized partitioning in Rayleigh–Schrödinger perturbation theory. *Chem. Phys. Lett.* **308** 303 (1999).
- [16] P. R. Surján, Á. Szabados. Optimized partitioning in perturbation theory: comparison to related approaches. *J. Chem. Phys.* **112** 4438 (2000).
- [17] P. R. Surján, D. Kóhalmi, Á. Szabados. Optimized quasiparticle energies in many-body perturbation theory. *Coll. of Czech. Chem. Comm.* **68** 331 (2003).

- [18] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, M. Metcalf. Numerical recipes in Fortran 90. (Oxford University Press 1996.)
- [19] Kóhalmi Dóra. EWICK program, ELTE TTK, Kémiai Intézet, Elméleti Kémiai Laboratórium (2004).
- [20] Szabados Ágnes, WICK program, ELTE TTK, Kémiai Intézet, Elméleti Kémiai Laboratórium (2004).
- [21] R. A. Poirier, M. Peterson, Program MUNGAUSS, Department of Chemistry, Memorial University, St. Johns, Newfoundland, Canada (1989).
- [22] Surján Péter, BP-MUNGAUSS program, ELTE TTK, Kémiai Intézet, Elméleti Kémia Laboratórium, (2008).
- [23] Szabados Ágnes, RESIDUAL program, ELTE TTK, Kémiai Intézet, Elméleti Kémia Laboratórium, (2003).
- [24] P. J. Knowles and N. C. Handy. *Comp. Phys. Commun.* **54** 75 (1989).
- [25] P.-O. Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.* **97** 1474 (1955).
- [26] R. McWeeny. Some recent advances in density matrix theory *Rev. Mod. Phys.* **32** 335 (1960).
- [27] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26** 376 (1930).; **27** 240 (1931).
- [28] K. Husimi. *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **22** 264 (1940).
- [29] Stefan Goedecker. Linear scaling electronic structure methods. *Rev. Mod. Phys.* **71** 1085 (1999).
- [30] S. Y. Wu and C. S. Jayanthi „Order- N methodologies and their applications” *Physics Reports* **358** 1 (2002).
- [31] A. Coleman. Structure of Fermion Density Matrices. *Rev. Mod. Phys.* **35** 668 (1963).
- [32] W. Kohn. Density Functional Theory for Systems of Very Many Atoms. *Int. J. Quantum Chem.* **56** 229 (1995).
- [33] W. Kohn. Density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms. *Phys. Rev. Lett.* **76** 3168 (1996).
- [34] E. Prodan and W. Kohn. Nearsightedness of electronic matter. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 11635 (2005).
- [35] P. R. Surján, M. Kertész, A. Karpfen, J. Koller. Ab initio numerical studies on density-matrix asymptotics in extended systems. *Phys. Rev. B* **27** 7583 (1983).
- [36] W. Hierse and E. B. Stechel. Order- N methods in self-consistent density-functional calculations. *Phys. Rev. B* **50** 17811 (1994).
- [37] A. H. R. Palser and D. E. Manolopoulos. Canonical purification of the density matrix in electronic-structure theory. *Phys. Rev. B* **58** 12704 (1998).
- [38] E. S. Kryachko. Generalized idempotency purification transform in linear scaling self-consistent field theory. *Chem. Phys. Lett.* **318** 210 (2000).
- [39] A. Holas. Transforms for idempotency purification of density matrices in linear scaling electronic structure calculations. *Chem. Phys. Letters* **340** 552 (2001).
- [40] A. M. N. Niklasson. Implicit purification for temperature-dependent density matrices. *Phys. Rev. B* **68** 233104 (2003).

- [41] D. A. Mazziotti. Purification of correlated reduced density matrices. *Phys. Rev. E* **65** 026704 (2002).
- [42] D. A. Mazziotti. Towards idempotent reduced density matrices via particle-hole duality: McWeney's purification and beyond. *Phys. Rev. E* **68** 066701 (2003).
- [43] W. Yang. Direct Calculation of Electron Density in Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **66** 1438 (1991).
- [44] W. Yang and T.-S. Lee. A density-matrix divide-and-conquer approach for electronic structure calculations of large molecules. *J. Chem. Phys.* **103** 5674 (1995).
- [45] M. S. Daw. Model for energetics of solids based on the density matrix. *Phys. Rev. B* **47** 10895 (1993).
- [46] X.-P. Li, R. W. Nunes, and D. Vanderbilt. Density-matrix electronic-structure method with linear system-size scaling. *Phys. Rev. B* **47** 10891 (1993).
- [47] R. W. Nunes, D. Vanderbilt. Generalization of the density-matrix method to a nonorthogonal basis. *Phys. Rev. B* **50** 17611 (1994).
- [48] C. H. Xu and G. E. Scuseria. An $O(N)$ tight-binding study of carbon clusters up to C_{8640} : the geometrical shape of the giant icosahedral fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* **262** 219 (1996).
- [49] J. M. Millam and G. E. Scuseria. Linear scaling conjugate gradient density matrix search as an alternative to diagonalization for first principles electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* **106** 5569 (1997).
- [50] A. D. Daniels, J. M. Millam, and G. E. Scuseria Semiempirical methods with conjugate gradient density matrix search to replace diagonalization for molecular systems containing thousands of atoms *J. Chem. Phys.* **107** 425 (1997).
- [51] M. Challacombe. A simplified density matrix minimization for linear scaling self-consistent field theory. *J. Chem. Phys.* **110** 2332 (1999).
- [52] S. Goedecker and L. Colombo. Efficient Linear Scaling Algorithm for Tight-Binding Molecular Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **73** 122 (1994).
- [53] I. A. Abrikosov, A. M. N. Niklasson, S. I. Simak, B. Johansson, A. V. Ruban and H. L. Skriver. Order- N Green's Function Technique for Local Environment Effects in Alloys. *Phys. Rev. Letters* **76** 4203 (1996).
- [54] R. Riedinger, M. Benard. Quantum chemistry without diagonalization: An extension of the Lanczos method to molecules and solids. *J. Chem. Phys.* **94** 1222 (1991).
- [55] G. Beylkin, N. Coult, and M. J. Mohlenkamp. Fast Spectral Projection Algorithms for Density-Matrix Computations. *J. Comp. Phys.* **152** 32 (1999).
- [56] K. Nemeth and G. E. Scuseria. Linear scaling density matrix search based on sign matrices. *J. Chem. Phys.* **113** 6035 (2000).
- [57] C. Kenney and A. J. Laub. Rational iteration methods for the matrix sign function. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* **12** 273 (1991).
- [58] D. Köhalmi, Á. Szabados, P. R. Surján. Idempotency-Conserving Iteration Scheme for the One-Electron Density Matrix. *Phys. Rev. Lett.* **95** 013002 (2005).
- [59] D. A. Mazziotti. Linear scaling and the 1,2-contracted Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.* **115** 8305 (2001).
- [60] P. Szakács, P. R. Surján. Iterative solution of Bloch-type equation: stability conditions and chaotic behavior. *J. Math. Chem.* **43** 314 (2008).

- [61] E. Ott. *Chaos in Dynamical Systems*. (Cambridge University Press, Cambridge 1993).
- [62] S. Pissanetzky. *Sparse Matrix Technology*. (Academic Press, London 1984).
- [63] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch. MP2 Energy Evaluation by Direct Methods. *Chem. Phys. Lett.* **153** 503 (1988).
- [64] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople. Semi-Direct Algorithms for the MP2 Energy and Gradient. *Chem. Phys. Lett.* **166** 281 (1990).
- [65] S. Saebø, J. Almlöf. Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation. *Chem. Phys. Lett.* **154** 83 (1989).
- [66] G. Hetzer, P. Pulay, H.-J. Werner. Multipole approximation of distant pair energies in local MP2 calculations. *Chem. Phys. Lett.* **290** 143 (1998).
- [67] M. Schütz, G. Hetzer, and H.-J. Werner. Low-order scaling local electron correlation methods I. Linear scaling local MP2. *J. Chem. Phys.* **111** 5691 (1999).
- [68] P. E. Maslen, M. Head-Gordon. Non-iterative local second order Møller–Plesset theory. *Chem. Phys. Lett.* **283** 102 (1998).
- [69] P. E. Maslen, M. Head-Gordon. Noniterative local second order Møller–Plesset theory: Convergence with local correlation space. *J. Chem. Phys.* **109** 7093 (1998).
- [70] Y. Nakao and K. Hirao. A local second-order Møller–Plesset method with localized orbitals: A parallelized efficient electron correlation method. *J. Chem. Phys.* **120** 6375 (2004).
- [71] J. Almlöf. Elimination of energy denominators in Møller–Plesset perturbation theory by a Laplace transform approach. *Chem. Phys. Lett.* **176** 319 (1991).
- [72] M. Häser and J. Almlöf. Laplace transform techniques in Møller–Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **96** 489 (1992).
- [73] M. Häser. Møller–Plesset (MP2) perturbation theory for large molecules. *Theor. Chim. Acta* **87** 147 (1993).
- [74] P. Ayala and G. Scuseria. Linear scaling second-order Møller–Plesset theory in the atomic orbital basis for large molecular systems. *J. Chem. Phys.* **110** 3660 (1999).
- [75] W. Li, S. Li. Divide-and-conquer local correlation approach to the correlation energy of large molecules. *J. Chem. Phys.*, **121** 6649 (2004).
- [76] M. Kobayashi, Y. Imamura, H. Nakai. *J. Chem. Phys.* **127** 074103 (2007).
- [77] P. R. Surján. The MP2 energy as a functional of the Hartree–Fock density matrix. *Chem. Phys. Lett.* **406** 318 (2005).
- [78] C. Hampel and H. J. Werner. Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory. *J. Chem. Phys.* **104** 6286 (1996).
- [79] G. E. Scuseria and P. Y. Ayala. Linear scaling coupled cluster and perturbation theories in the atomic orbital basis. *J. Chem. Phys.* **111** 8330 (1999).
- [80] F. Maseras, K. Morokuma. IMMOM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium. *J. Comput. Chem.* **16** 1170 (1995).
- [81] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard. The 2s+2s reactions at transition metals. 1. The reactions of deuterium with dichlorohydroxotitanium(1+)ion, titanium hydrogen dichloride, and scandium hydrogen dichloride. *J. Am. Chem. Soc.* **106** 308 (1984).
- [82] F. Alary, R. Poteau, J. L. Heully, J. P. Daudey. A new method for modelling spectator chemical groups in ab initio calculations: effective group potentials. *Theor. Chim. Acta* **104** 174 (2000).

- [83] R. Poteau, I. Ortega, F. Alary, A. R. Solis, J. C. Barthelat, J. P. Daudey. Effective Group Potentials. 1. Method. *J. Phys. Chem. A* **105** 198 (2001).
- [84] R. Poteau, F. Alary, H. A. El Makarim, J. L. Heully, J. C. Barthelat, J. P. Daudey. Effective Group Potentials. 2. Extraction and Transferability for Chemical Groups Involved in Covalent or Donor–Acceptor Bonds. *J. Phys. Chem. A* **105** 206 (2001).
- [85] J.-L. Heully, R. Poteau, S. Berasaluce, and F. Alary. The effective group potential, a new method for the study of spectrum in large molecules: Tests and perspectives. *J. Chem. Phys* **116** 4829 (2002).
- [86] M. J. Field, P. A. Bash, M. J. Karplus. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem* **11** 700 (1990).
- [87] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma. ONIOM: A Multilayered Integrated MO+MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels-Alder Reactions and $Pt(P(t-Bu)_3)_2 + H_2$ Oxidative Addition. *J. Phys. Chem.* **100** 19357 (1996).
- [88] S. Borini, D. Maynau, S. Evangelisti. A Combined Freeze-and-Cut Strategy for the Description of Large Molecular Systems Using a Localized Orbitals Approach. *J. Comput. Chem.* **26** 1042 (2005).
- [89] C. Angeli, S. Evangelisti, R. Cimiraglia, D. Maynau. A novel perturbation-based complete active space-self-consistent-field algorithm: Application to the direct calculation of localized orbitals. *J. Chem. Phys.* **117** 10525 (2002).
- [90] D. Maynau, S. Evangelisti, N. Guihéry, C. J. Calzado, J. P. Malrieu. Direct generation of local orbitals for multireference treatment and subsequent uses for the calculation of the correlation energy. *J. Chem. Phys.* **116** 10060 (2002).
- [91] P. Pulay. Localizability of Dynamic Electron Correlation. *Chem. Phys. Lett.* **100** 151 (1983).
- [92] P.-O. Löwdin. *Adv. Phys.* **5** 1 (1966).
- [93] E. R. Davidson, C. F. Bender Unitary Transformation and Pair Energies. III. Relation to Perturbation Theory. *J. Chem. Phys* **56** 4334 (1972).
- [94] J. E. Subotnik, M. Head-Gordon. A localized basis that allows fast and accurate second-order Moller–Plesset calculations. *J. Chem. Phys.* **122** 034109 (2005).
- [95] J. Pipek, F. Bogár. Many-Body Perturbation Theory with Localized Orbitals–Kapuy’s Approach. in *Topics in Current Chemistry, Localization and Delocalization* **203** 43 (1999).
- [96] P. R. Surján, D. Kóhalmi, Z. Rolik, Á. Szabados. Frozen localized molecular orbitals in electron correlation calculations – exploiting the Hartree–Fock density matrix. *Chem. Phys. Letters* **450** 400 (2007).
- [97] P. Pulay, S. Saebo, K. Wolinski. Efficient calculation of canonical MP2 energies. *Chem. Phys. Lett.* **344** 543 (2001).
- [98] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry* Vol. IV., Academic, New York (2001).
- [99] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, N. D. Clarke. Biochemistry. *W. M. Freeman and Company* 2002.